

UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES

MEMOIRE PRESENTE A
UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAITRISE EN PHYSIQUE

PAR

JEAN-PIERRE DROLET

ETUDE THEORIQUE DE L'INTERACTION ELECTROSTATIQUE
DANS LE DIMERE DE CHLOROPHYLLE

JUILLET 1988

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mes directeurs de thèse M. Adel F. Antippa et M. Roger M. Leblanc pour l'aide didactique et financière qu'ils m'ont apportée pour la réalisation de ce mémoire et pendant la durée de ma maîtrise. Je remercie aussi les fonds F.C.A.C. (maintenant F.C.A.R.) pour l'octroi d'une bourse de maîtrise, ainsi que James D. Petke qui a fourni les données sur l'éthyl-chlorophyllide a.

Je tiens surtout à rendre grâce à Dieu, qui m'a apporté un support indispensable pour terminer ces études. Qu'il me soit permis, en rapport avec ce travail dans le champ de la photobiophysique, de citer quelques paroles de Saint-Jean sur la lumière et la vie: "Dieu est lumière", "En elle [la Parole] était la vie et la vie était la lumière des hommes", " ... à tous ceux qui l'ont reçue, à ceux qui croient en son nom, elle a donné le pouvoir de devenir enfants de Dieu... "1.

1. 1 Jean 1, 5 ; Jean 1, 4, 12.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	ii
TABLE DES MATIERES.....	iii
LISTE DES TABLEAUX.....	vi
LISTE DES FIGURES.....	vii

CHAPITRES

I. INTRODUCTION

A. Importance du dimère de chlorophylle.....	1
B. Importance de l'orientation relative.....	2
C. Résumé.....	2

II. APPROCHE ELECTROSTATIQUE DE L'INTERACTION INTERMOLECULAIRE

A. L'approche.....	4
Développement de l'interaction au pre- mier ordre de perturbation. Antisy- métrie.	
B. Interaction électrostatique	9

C. Structures nucléaires.....	12
Approximation Born-Oppenheimer. Coor- données nucléaires.	
D. Structures électroniques.....	15
E. Expression de l'énergie.....	19
L'énergie. Modèles de densités charges- dipôles. Excitation de paires.	
F. Potentiel de répulsion.....	50
G. Valeur de la base.....	51

III. DETERMINATION DU POINT FIXE

A. Le point fixe.....	58
B. Les limites physiques.....	59

IV. CALCUL DE L'ORIENTATION RELATIVE

CHLOROPHYLLE-CHLOROPHYLLE

A. Systèmes d'orientation relative.....	60
Les systèmes de coordonnées. Les paramètres d'orientation. Transforma- tion des systèmes de coordonnées. Dérivées partielles de l'énergie par rapport aux paramètres d'orientation.	
B. Méthode d'optimisation.....	79
Algorithme de Fletcher-Powell de	

minimisation de fonction à plusieurs variables. Extrapolation exponentielle. Tests sur la programmation.	
C. Résultats.....	83
D. Perspectives de recherche.....	95
V. CONCLUSION.....	100
REFERENCES.....	101
ANNEXES	
A. Notation et définitions.....	103
B. Les programmes Fortran et leur utilisation.....	107
C. Densité de charges-dipôles de éthyl-chlorophyllide a ..	159
D. Exemples numériques de gaussiennes.....	170

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux

1. Comparaison des minima et maxima de l'approximation
dipôle-dipôle et du calcul complet sur la distribution Weiss-
Kratky-Dunitz. 88
2. Comparaison des minima et maxima de l'approximation
dipôle-dipôle et du calcul complet sur la distribution
charges-dipôles. 89

LISTE DES FIGURES

Figures

1. Structure moléculaire de l'éthyl-chlorophyllide a ($R = C_2H_5$) et chlorophylle a ($R = \text{phytyl}$). 14
2. $(\text{Ethchl } a)_1$ dans le système de coordonnées (x, y, z) 61
3. $(\text{Ethchl } a)_2$ dans le système de coordonnées (x', y', z') 63
4. Les systèmes de coordonnées (x, y, z) et (x', y', z') et les angles d'Euler 64
5. Le dimère d'Ethchl a à l'orientation $\alpha=\beta=\gamma=0$ 68
6. Le dimère à l'orientation relative du minimum de l'approximation dipôle-dipôle de la distribution Weiss-Kratky-Dunitz. 90
7. Le dimère à l'orientation relative du minimum du calcul complet sur la distribution Weiss-Kratky-Dunitz 91
8. Le dimère à l'orientation relative du minimum de l'approximation dipôle-dipôle de la distribution charges-dipôles 92

9. Le dimère à l'orientation relative du minimum du calcul complet
sur la distribution charges-dipôles. (Ethchl a)₂ au-dessus.93
10. Le dimère à l'orientation relative du minimum du calcul complet
sur la distribution charges-dipôles. (Ethchl a)₂ au-dessous.94

CHAPITRE I

INTRODUCTION

A. Importance du dimère de chlorophylle

L'importance fonctionnelle de la molécule de chlorophylle dans l'unité photosynthétique est reconnue depuis longtemps comme primordiale. Il est admis que la conversion de la lumière en énergie chimique durant le processus de la photosynthèse résulte de la coopération entre plusieurs molécules de chlorophylle. Il devient donc nécessaire de connaître l'interaction que les molécules exercent entre elles afin de pouvoir élucider la structure de l'unité photosynthétique et de la qualifier par des termes plus spécifiques que "agrégats de chlorophylle".

C'est dans ce but qu'est étudié le dimère de chlorophylle. De plus, le dimère est soupçonné d'être le centre de photoréaction qui recueillerait l'énergie d'excitation d'autres molécules de chlorophylle pour la transformer en énergie chimique nécessaire aux réactions de la photosynthèse. D'où la nécessité de comprendre l'interaction chlorophylle-chlorophylle dans le dimère.

B. Importance de l'orientation relative

Le potentiel d'interaction entre les molécules du dimère a une influence directe sur les niveaux d'énergie du dimère et donc sur ses caractéristiques spectrales d'absorption et d'émission.

Ce potentiel dépend de façon aussi directe de la distance entre les molécules et de leur orientation relative. Donc il est essentiel pour tenter de reconstituer les propriétés de l'unité photosynthétique de connaître l'orientation relative des molécules de chlorophylle dans le dimère.

C'est ce que nous nous sommes efforcés de faire dans ce travail, en recherchant une configuration du dimère qui est énergétiquement favorable, tout en tenant compte des contraintes chimiques et stériques du problème.

C. Résumé

Le but de ce travail est de déterminer sur des bases théoriques l'orientation relative des molécules dans le dimère de chlorophylle.

Etant donné la complexité de la structure, on ne pourra parvenir à ce but sans poser certaines approximations parmi lesquelles,

a) On utilisera la géométrie nucléaire des molécules telle que déterminée expérimentalement par des études rayons-X^{1,2}. Pour une molécule, cette géométrie est considérée fixe, c'est-à-dire indépendante de la présence de la deuxième molécule, c'est l'approximation Born-Oppenheimer.

b) L'interaction entre les deux molécules sera développée en série de perturbation et l'on ne conservera que le terme au premier ordre de cette série.

c) Ce terme étant équivalent à l'énergie d'interaction classique entre deux densités de charges électrostatiques, on utilisera la densité électronique calculée à partir d'une fonction d'onde approchée.

d) Pour calculer cette interaction électrostatique, on utilise une approximation charges-dipôles de la densité continue.

Les calculs se basent sur des travaux antérieurs faits sur l'éthyl-chlorophyllide $a^{3,4}$. La géométrie nucléaire de cette molécule, obtenue par des études rayons-X, sert de point de départ pour le calcul de la fonction d'onde de la molécule. Quoique chacune des molécules du dimère soit fixe dans sa géométrie, il leur est permis de s'orienter l'une par rapport à l'autre sur un point de pivot fixe. C'est sur les trois coordonnées d'orientation que s'effectue le calcul pour minimiser l'énergie d'interaction. L'orientation ainsi calculée sera celle où la configuration du dimère est la plus favorable énergétiquement.

CHAPITRE II

APPROCHE ELECTROSTATIQUE DE L'INTERACTION INTERMOLECULAIRE

A. L'approche

Pour décrire un système à l'échelle moléculaire, les outils développés pour la mécanique quantique sont nécessaires. L'utilisation de ces outils d'une façon rigoureuse se limite toutefois à des systèmes physiques très simples car la complexité des calculs augmente considérablement avec le nombre de particules du système étudié.

Nous pouvons faire ressortir cependant que le terme dominant dans les phénomènes intermoléculaires est l'interaction électrostatique. Par exemple, les termes en r^{-6} et r^{-12} que l'on retrouve dans le potentiel de Van der Waals peuvent s'identifier à des termes multipolaires de l'interaction électrostatique entre deux atomes ou molécules neutres.

Dans le cas du dimère de chlorophylle, les molécules sont trop rapprochées entre elles pour que l'on puisse les considérer comme des multipôles ponctuels car les dimensions des molécules sont loin d'être négligeables par rapport à leur espacement. Aussi, faudra-t-il

considérer explicitement l'étendue spatiale des molécules dans nos calculs. Nous considérerons la répartition des charges nucléaires et électroniques des molécules.

A.1. Développement de l'interaction au premier ordre de perturbation

Nous connaissons au départ H_1 et H_2 les hamiltoniens de la molécule 1 et de la molécule 2 respectivement. Chaque molécule a aussi son vecteur propre et sa valeur propre à l'état fondamental. Nous avons deux systèmes séparés:

$$H_1\varphi = E_1\varphi \quad ; \quad H_2\chi = E_2\chi.$$

Si nous mettons ces systèmes en présence l'un de l'autre, sans interaction, le système total est décrit par

$$H_0\psi_0 = E_0\psi_0$$

$$\text{où} \quad H_0 = H_1 + H_2 \quad ; \quad E_0 = E_1 + E_2 \quad ; \quad \psi_0 = \varphi\chi$$

$$\text{en effet} \quad H_0\psi_0 = (H_1+H_2)\varphi\chi = (E_1+E_2)\varphi\chi = E_0\psi_0$$

c'est-à-dire que E_0 et ψ_0 sont valeur et vecteur propres de

l'hamiltonien total sans interaction.

L'interaction entre les molécules, qui est le potentiel électrostatique entre les charges d'une molécule à l'autre, peut être considérée comme une perturbation du système des deux molécules sans interaction (système non-perturbé), nous permettant ainsi d'utiliser la méthode standard des perturbations stationnaires.

Suivant les résultats de cette méthode, le système perturbé est décrit par

$$H\psi = E\psi \quad ; \quad H = H_0 + V$$

où V est la perturbation. On aura comme développement en série de l'énergie:

$$E = \epsilon_0 + \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots$$

$$\psi = f_0 + f_1 + f_2 + \dots$$

$$\epsilon_0 = E_0$$

$$\epsilon_1 = \int \psi_0^* V \psi_0 d\tau \equiv \langle V \rangle ; \left(\int |\psi_0|^2 d\tau \equiv 1 \right)$$

La correction à l'énergie au premier ordre de perturbation est la valeur moyenne de la perturbation dans l'état non-perturbé. C'est cette expression pour $\langle V \rangle$ qui servira de point de départ pour minimiser l'énergie d'orientation du dimère.

A.2. Antisymétrie

Parce que $\psi_0 = \phi \chi$ n'est pas antisymétrique par rapport à tous les électrons, l'énergie de perturbation au premier ordre $\epsilon_1 = \langle V \rangle$ ne contient pas de termes d'échange qui contribuent à abaisser davantage l'énergie d'interaction. En fait, pour des raisons de symétrie, le développement en série de perturbation n'est pas unique, et on peut obtenir différentes expressions pour ϵ_1 , dépendant de la série de perturbation utilisée (ces séries convergent évidemment vers la même solution). La plupart des séries proposées ont comme énergie au premier ordre l'énergie de Heitler-London

$$\epsilon_1(\text{HL}) = \frac{\langle \psi_0 | V A | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | A | \psi_0 \rangle}$$

où A est l'antisymétriseur de tous les électrons. L'énergie $\epsilon_1(\text{HL})$ permet d'introduire déjà au premier ordre de l'énergie provenant de l'échange électronique. Cette énergie n'est importante que si l'intégrale de recouvrement des molécules est importante.

Si chaque fonction d'onde de $2M_1$ et $2M_2$ électrons est un déterminant de Slater unique construit avec des orbitales moléculaires doublement occupées, cette intégrale de recouvrement est:

$$\langle \varphi | \chi \rangle = \int \frac{1}{(2M_1)^{1/2}} \det | \varphi_1(1) \alpha(1) \varphi_1(2) \beta(2) \dots |^* \dots$$

$$\dots \frac{1}{(2M_2)^{1/2}} \det | \chi_1(1) \alpha(1) \chi_1(2) \beta(2) \dots | d\tau$$

Pour simplifier le calcul, nous posons $M_1 = M_2$ comme c'est le cas pour le dimère

$$\langle \varphi | \chi \rangle = \int \frac{1}{(2M_1)} \det | \varphi_1(1) \alpha(1) \varphi_1(2) \beta(2) \dots |^* \dots$$

$$\dots \det | \chi_1(1) \alpha(1) \chi_1(2) \beta(2) \dots | d\tau$$

$$= \frac{(2M_1)}{(2M_1)} \int \varphi_1(1) \alpha(1) \varphi_1(2) \beta(2) \dots^* \det | \chi_1(1) \alpha(1) \chi_1(2) \beta(2) \dots | d\tau$$

$$= (\det | \langle \varphi_1 | \chi_1 \rangle \langle \varphi_2 | \chi_2 \rangle \dots |)^2$$

$$= \begin{vmatrix} \langle \varphi_1 | \chi_1 \rangle & \langle \varphi_2 | \chi_1 \rangle & \dots \\ \langle \varphi_1 | \chi_2 \rangle & \langle \varphi_2 | \chi_2 \rangle & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}^2$$

où $\langle \varphi_i | \chi_j \rangle = \int \varphi_i^*(r) \chi_j(r) dr$

On peut voir que le recouvrement est tout à fait négligeable en divisant chaque ligne par le $\langle \varphi_i | \chi_j \rangle$ le plus grand en valeur absolue;

$$\langle \varphi | \chi \rangle = (\text{MAX } |\langle \varphi_i | \chi_j \rangle|)^{2M_1} \begin{vmatrix} \alpha \langle \varphi_1 | \chi_1 \rangle & \alpha \langle \varphi_2 | \chi_1 \rangle & \dots \\ \alpha \langle \varphi_1 | \chi_2 \rangle & \alpha \langle \varphi_2 | \chi_2 \rangle & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}^2$$

$$\text{où } \alpha = \frac{1}{(\text{MAX } |\langle \varphi_i | \chi_j \rangle|)}$$

alors les termes à l'intérieur du déterminant sont tous inclus entre -1 et 1, ainsi que $\langle \varphi_i | \chi_j \rangle$ puisque φ_i et χ_j sont des fonctions normalisées. La quantité $(\text{MAX } |\langle \varphi_i | \chi_j \rangle|)$ étant élevée à la puissance $2M_1=340$, l'intégrale de recouvrement est nulle à toutes fins pratiques, ce qui justifie l'utilisation de $\langle V \rangle$ pour l'énergie de perturbation au premier ordre.

B. Interaction électrostatique

Nous avons $\psi_0 = \varphi \chi$ la fonction d'onde non-perturbée du niveau fondamental et V la perturbation qui est l'énergie potentielle électrostatique entre chaque particule d'une molécule avec toutes les particules de l'autre. L'énergie potentielle V peut se décrire comme la somme d'opérateurs $h(a,b)$ à deux électrons (électron a de la

molécule 1 et électron b de la molécule 2).

$$h(a,b) = \frac{1}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|} - \frac{1}{2M_2} \sum_{\beta}^{N_2} \frac{Z_{2\beta}}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_{2\beta}|} - \frac{1}{2M_1} \sum_{\alpha}^{N_1} \frac{Z_{1\alpha}}{|\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_{1\alpha}|} + \frac{1}{4M_1 M_2} \sum_{\alpha, \beta}^{N_1, N_2} \frac{Z_{1\alpha} Z_{2\beta}}{|\mathbf{r}_{1\alpha} - \mathbf{r}_{2\beta}|} \quad (2.1)$$

$$V = \sum_{a=1}^{2M_1} \sum_{b=1}^{2M_2} h(a,b)$$

La correction d'énergie au premier ordre de perturbation est donnée par

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \langle V \rangle = \int \psi_0^* V \psi_0 d\tau = \int \varphi^* \chi^* V \varphi \chi d\tau \\ &= \sum_{a,b} \int \left[\int |\varphi|^2 d(1)d(2)...d(2M_1) \right] h(a,b) \left[\int |\chi|^2 d(2M_1+1)...d(M) \right] d(a)d(b) \\ &\quad \text{sauf } d(a) \quad \text{sauf } d(b) \end{aligned} \quad (2.2)$$

(note: les intégrales notées $\int ...d(1)d(2)...$ incluent la sommation sur les variables de spin tandis que $\int ...dr_1dr_2...$ est une intégrale sur les variables d'espace seulement).

on reconnaît dans les expressions entre crochets des termes proportionnels aux densités électroniques d'espace et de spin de chaque molécule:

$$\rho_s(a) = \rho_s(r_a, s_a) = 2M_1 \int |\varphi|^2 d(1) d(2) \dots d(2M_1) \\ \text{sauf } d(a)$$

$$\rho'_s(b) = \rho'_s(r_b, s_b) = 2M_2 \int |\chi|^2 d(2M_1 + 1) \dots d(M) \\ \text{sauf } d(b)$$

donc

$$\langle V \rangle = \frac{1}{4M_1 M_2} \sum_{a,b} \int \rho_s(a) h(a,b) \rho'_s(b) d(a) d(b)$$

On obtient $4M_1 M_2$ intégrales identiques parce que a et b sont des variables muettes d'intégration. Nous pouvons aussi remplacer a et b par r, s et r', s' sans confusion pour obtenir:

$$\langle V \rangle = \int \rho_s(r, s) h(r, r') \rho'_s(r', s') d(r, s) d(r', s') \quad (2.3)$$

et puisque ρ_s, ρ'_s et h sont indépendants des variables de spin, la sommation sur ces variables donne

$$\langle V \rangle = \int \rho(r) h(r, r') \rho'(r') dr dr' \quad (2.4)$$

où ρ et ρ' sont les densités de charge électrostatique de

chaque fonction d'onde. Le signe négatif vient de la charge négative de l'électron.

$$\rho(\mathbf{r}) = - \sum_s \rho_s(\mathbf{r}, s) = - \rho_s(\mathbf{r}, 1) - \rho_s(\mathbf{r}, -1) = -2\rho_s(\mathbf{r}, 1)$$

$$\rho'(\mathbf{r}') = - \sum_{s'} \rho'_{s'}(\mathbf{r}', s') = - \rho'_{s'}(\mathbf{r}', 1) - \rho'_{s'}(\mathbf{r}', -1) = -2\rho'_{s'}(\mathbf{r}', 1)$$

Nous voyons que la correction d'énergie au premier ordre de perturbation ne dépend que de la densité électronique des molécules et est analogue à l'interaction entre deux densités de charges électrostatiques classiques.

C. Structures nucléaires

C.1 Approximation Born-Oppenheimer

Les équations de perturbation dérivées dans la section II.A sont essentiellement exactes; lorsqu'il est possible de calculer chacun des $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2 \dots f_0, f_1, f_2 \dots$, les séries convergeront effectivement vers le vecteur et la valeur propre ψ et E de H . L'équation 2.2 de la section II.B comporte implicitement une approximation sur la géométrie moléculaire: c'est l'approximation Born-Oppenheimer où les positions des noyaux de chaque molécule forment un "squelette" fixe qui est la

source de potentiel attractif pour les électrons (les fonctions d'ondes moléculaires non-perturbées étant calculées séparément).

L'énergie de répulsion nucléaire V_{nn} entre les molécules est le terme

$$V_{nn} = \frac{1}{4M_1 M_2} \sum_{\alpha, \beta}^{N_1 N_2} \frac{Z_{1\alpha} Z_{2\beta}}{|r_{1\alpha} - r_{2\beta}|}$$

de l'équation 2.1. Sa valeur moyenne

$$\langle V_{nn} \rangle = \sum_{\alpha, \beta}^{N_1 N_2} \frac{Z_{1\alpha} Z_{2\beta}}{|r_{1\alpha} - r_{2\beta}|}$$

est constante à une orientation relative donnée et ne dépend pas des approximations ultérieures qui vont être faites sur les densités électroniques.

C.2 Coordonnées nucléaires

Pour effectuer leurs calculs de fonction d'onde électronique de l'éthyl-chlorophyllide a (celle qui sera utilisée pour les calculs de densité; voir figure 1). Christoffersen et al.³⁻⁶ ont utilisé les coor-

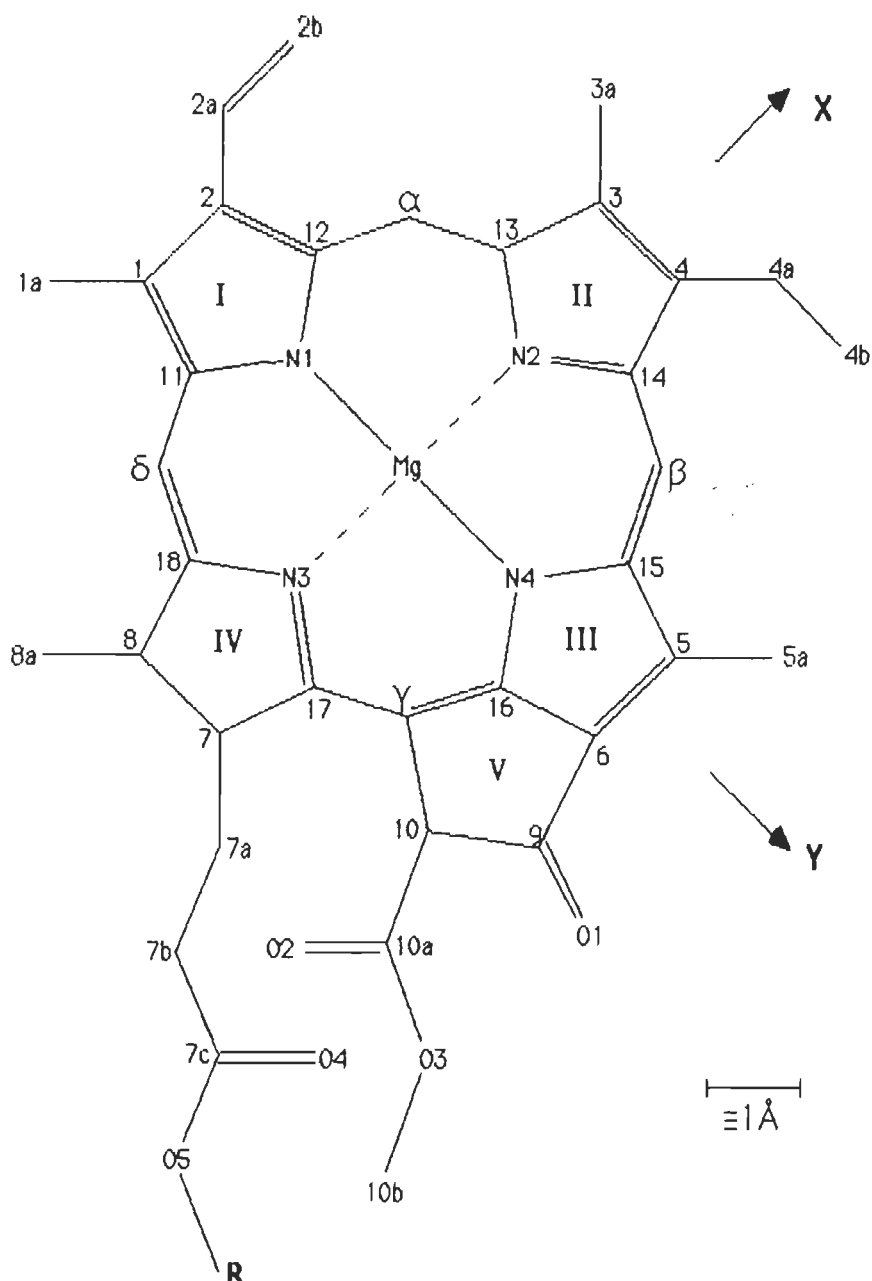


Figure 1. Structure moléculaire de l'éthyl-chlorophyllide *a* (R = C₂H₅) et chlorophyll *a* (R = phytol). La numérotation est celle utilisée dans ce travail. Le système de coordonnées est droit. C'est celui utilisé par Petke et al. (Réf. 11).

données nucléaires obtenues par Strouse² par des études rayons-X. Ils y ont apporté quelques idéalizations mineures (notamment sur la position des atomes d'hydrogène).

Dans cette structure, les quatre noyaux d'azote sont approximativement coplanaires et le magnésium est situé à environ $+0,40 \text{ \AA}$ au-dessus du plan des noyaux d'azote.

D. Structures électroniques

L'équation 2.4 nous est utile pour l'évaluation de l'énergie d'interaction dans la mesure où nous connaissons les densités de charge électrostatique ρ et ρ' de chaque molécule. Ces densités doivent être calculées à partir de la fonction d'onde de chaque molécule prise isolément. Pour un dimère, les densités ρ et ρ' seront identiques pour chacune des molécules et ne différeront que par leur orientation spatiale. La fonction d'onde utilisée pour nos calculs sur le dimère de chlorophylle est le résultat de la méthode des fragments moléculaires développée par Christoffersen et al.^{5,6} et appliquée à la molécule d'éthyl-chlorophyllide a (Ethchl a)^{3,4}. L'Ethchl a diffère de la chlorophylle a (Chl a) par le remplacement de la chaîne phytyl (sur la Chl a) par un groupement éthyl (Ethchl a). Cela est équivalent, étant donné les approximations de notre modèle, à considérer la queue phytyl comme ayant un potentiel électrique nul et comme

n'influençant pas la distribution de charges de la tête polaire (cela est appuyé expérimentalement par le fait que les spectres de l'Ethchl a et de la Chl a sont pratiquement indistincts). Cette chaîne est très flexible et par conséquent elle ne sera considérée que par son encombrement stérique, c'est-à-dire qu'on écartera les configurations du dimère où il y a recouvrement physique des molécules. Ce calcul de fonction d'onde est le seul qui ait été fait sur l'Ethchl a.

La fonction d'onde est un déterminant de Slater unique construit avec des orbitales moléculaires doublement occupées.

$$\varphi = (2M_1)!^{-1/2} \det |\varphi_1(1)\alpha(1) \varphi_1(2)\beta(2) \varphi_2(3)\alpha(3) \dots \varphi_{M_1}(2M_1)\beta(2M_1)|$$

où $\varphi_i(r_j) \alpha(s_j)$ ou $\beta(s_j)$ sont notés $\varphi_i(j) \alpha(j) \beta(j)$

Pour l'Ethchl a, le nombre d'électrons $2M_1$ est 340 et sa fonction d'onde requiert donc 170 orbitales moléculaires doublement occupées. Le nombre de noyaux est $N_1 = 85$.

L'expression de la densité de charge électrostatique est

$$\rho(r) = -2M_1 \sum_{s_1} \int |\varphi|^2 d(2) d(3) \dots d(M_1)$$

$$= - \sum_{i,j} P_{ij} \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r})$$

$$\text{où } P_{ij} = 2(-1)^{i+j} \int \left(\int \varphi_i(\mathbf{r}_1) \alpha(s_1) \varphi d(1) \right) \dots \\ \dots \left(\int \varphi_j(\mathbf{r}_1) \alpha(s_1) \varphi d(1) \right) d(2) d(3) \dots$$

$$= 2\delta_{ij} \quad \text{si les } \varphi_i \text{ sont orthonormales.}$$

Chaque orbitale $\varphi_i(\mathbf{r})$ est elle-même une combinaison linéaire d'orbitales atomiques de forme gaussienne sphérique

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^{L_1} c_{ki} G_k(\mathbf{r})$$

$$G_k(\mathbf{r}) = \left[\frac{2a_k}{\pi} \right]^{3/4} \exp(-a_k |\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|^2).$$

- Les paramètres linéaires c_{ki} des orbitales de base de chaque orbitale moléculaire sont obtenus par les procédures SCF (self consistent field) usuelles.

- $L_1 = 275$: nombre de gaussiennes utilisées. Cependant, comme les orbitales p requièrent deux gaussiennes avec coefficients de signes opposés, le nombre de fonctions de la base et de

coefficients c_{kl} indépendants est 239.

- a_k et R_k sont respectivement l'exposant orbital et la position du centre de l'orbitale atomique k . Ces paramètres non-linéaires sont obtenus par optimisation sur des fragments moléculaires^{5,6}.

On trouvera de même pour la fonction d'onde χ de la molécule 2

$$\chi_1(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^{L_2} c'_{kl} G'_k(\mathbf{r}) .$$

La densité $\rho(\mathbf{r})$ exprimée en fonction des $G_k(\mathbf{r})$ donne

$$\rho(\mathbf{r}) = - \sum_{k,l}^{L_1} C_{kl} G_k(\mathbf{r}) G_l(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

$$\text{où} \quad C_{kl} = \sum_{i,j}^{M_1} P_{ij} c_{ki} c_{lj} .$$

On remarque que dans l'expression 2.5 le produit de deux gaussiennes est aussi une gaussienne.

$$G_k(\mathbf{r}) G_l(\mathbf{r}) \equiv S_{kl} G_{kl}(\mathbf{r}) \quad (2.6a)$$

$$S_{kl} = \int G_k(\mathbf{r}) G_l(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \left[\frac{4a_k a_l}{(a_k + a_l)^2} \right]^{3/4} \exp \left[\frac{-a_k a_l |\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|^2}{a_k + a_l} \right] \quad (2.6b)$$

$$G_{kl}(\mathbf{r}) = \left[\frac{a_{kl}}{\pi} \right]^{3/2} \exp(-a_{kl} |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{kl}|^2) \quad (2.6c)$$

$$a_{kl} = a_k + a_l \quad (2.6d)$$

$$\mathbf{R}_{kl} = (a_k \mathbf{R}_k + a_l \mathbf{R}_l) / (a_k + a_l) \quad (2.6e)$$

$$\text{donc} \quad \rho(\mathbf{r}) = - \sum_{k,l} c_{kl} S_{kl} G_{kl}(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

E. Expression de l'énergie

E.1. L'énergie

Avec l'expression de la densité de charge électrostatique de l'équation 2.7 nous sommes en mesure de calculer l'énergie d'interaction $\langle V \rangle$ de l'équation 2.4.

$$\langle V \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho'(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

Avec l'équation 2.5 et son analogue pour $\rho'(\mathbf{r}')$ on a

$$\rho(\mathbf{r}) = - \sum_{i,j}^{L_1} C_{ij} S_{ij} G_{ij}(\mathbf{r})$$

$$\rho'(\mathbf{r}') = - \sum_{k,l}^{L_2} C'_{kl} S'_{kl} G'_{kl}(\mathbf{r}')$$

où les quantités primées se rapportent à la molécule 2. Dans le cas d'un dimère, on aura naturellement $C'_{kl} = C_{kl}$, $S'_{kl} = S_{kl}$, $L_1 = L_2$ et $G'_{kl}(\mathbf{r}')$ équivalent à $G_{kl}(\mathbf{r}')$ à une rotation et une translation près, mais on désire à ce stade conserver la généralité du calcul pour l'interaction entre deux molécules différentes. Donc,

$$\begin{aligned} \langle V \rangle &= \int \left[- \sum_{i,j}^{L_1} C_{ij} S_{ij} G_{ij}(\mathbf{r}) \right] h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left[- \sum_{k,l}^{L_2} C'_{kl} S'_{kl} G'_{kl}(\mathbf{r}') \right] d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &= \sum_{i,j}^{L_1} \sum_{k,l}^{L_2} C_{ij} S_{ij} C'_{kl} S'_{kl} \int G_{ij}(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') G'_{kl}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \end{aligned}$$

Evaluons maintenant

$$\int G_{ij}(r) h(r, r') G'_{kl}(r') dr dr'$$

$$= \int G_{ij}(r) \frac{1}{|r - r'|} G'_{kl}(r') dr dr' \quad (1)$$

$$- \frac{1}{2M_2} \sum_{\beta}^{N_2} Z_{2\beta} \int G_{ij}(r) \frac{1}{|r - r_{2\beta}|} G'_{kl}(r') dr dr' \quad (2)$$

$$- \frac{1}{2M_1} \sum_{\alpha}^{N_1} Z_{1\alpha} \int G_{ij}(r) \frac{1}{|r' - r_{1\alpha}|} G'_{kl}(r') dr dr' \quad (3)$$

$$+ \frac{1}{4M_1 M_2} \sum_{\alpha, \beta}^{N_1, N_2} \frac{Z_{1\alpha} Z_{2\beta}}{|r_{1\alpha} - r_{2\beta}|} \int G_{ij}(r) G'_{kl}(r') dr dr' \quad (4)$$

L'intégrale du terme (1) donne (réf. 7):

$$\frac{\text{erf}(X_{ijkl})}{|R_{ij} - R'_{kl}|} \quad \text{où} \quad X_{ijkl} = \left[\frac{\sigma_{ij} \sigma'_{kl}}{\sigma_{ij} + \sigma'_{kl}} \right]^{1/2} |R_{ij} - R'_{kl}|$$

et erf(X) est la fonction d'erreur sur une distribution gaussienne:

$$\operatorname{erf}(X) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^X \exp(-t^2) dt$$

L'intégrale du terme (2) est:

$$\left(\int \frac{G_{ij}(r)}{|r - r_{2\beta}|} dr \right) \underbrace{\left(\int G'_{kl}(r') dr' \right)}_1 = \frac{\operatorname{erf}(X_{ij\beta})}{|R_{ij} - r_{2\beta}|}$$

$$X_{ij\beta} = a_{ij}^{1/2} |R_{ij} - r_{2\beta}|$$

L'intégrale du terme (3) est:

$$\underbrace{\left(\int G_{ij}(r) dr \right)}_1 \left(\int \frac{G'_{kl}(r')}{|r' - r_{1\alpha}|} dr' \right) = \frac{\operatorname{erf}(X'_{kl\alpha})}{|R'_{kl} - r_{1\alpha}|}$$

$$X'_{kl\alpha} = a'_{kl}{}^{1/2} |R'_{kl} - r_{1\alpha}|$$

L'intégrale du terme (4) est:

$$\left(\int G_{ij}(r) dr \right) \left(\int G'_{kl}(r') dr' \right) = 1$$

En reprenant $\langle V \rangle$ on trouve:

$$\begin{aligned}
\langle V \rangle &= \sum_{i,j} \sum_{k,l} C_{ij} S_{ij} C'_{kl} S'_{kl} \frac{\text{erf}(X_{ijkl})}{|R_{ij} - R'_{kl}|} \\
&- \frac{1}{2M_2} \sum_{ij} \sum_{kl} \sum_{\beta} C_{ij} S_{ij} C'_{kl} S'_{kl} \frac{\text{erf}(X_{ij\beta})}{|R_{ij} - r_{2\beta}|} Z_{2\beta} \\
&- \frac{1}{2M_1} \sum_{ij} \sum_{kl} \sum_{\alpha} C_{ij} S_{ij} C'_{kl} S'_{kl} \frac{\text{erf}(X'_{kl\alpha})}{|R'_{kl} - r_{1\alpha}|} Z_{1\alpha} \\
&+ \frac{1}{4M_1 M_2} \sum_{i,j} \sum_{k,l} \sum_{\alpha,\beta} C_{ij} S_{ij} C'_{kl} S'_{kl} \frac{Z_{1\alpha} Z_{2\beta}}{|r_{1\alpha} - r_{2\beta}|}
\end{aligned}$$

Sachant que pour ces fonctions d'onde

$$\sum_{i,j} C_{ij} S_{ij} = 2M_1 \quad \text{et} \quad \sum_{k,l} C'_{kl} S'_{kl} = 2M_2 \quad \text{alors}$$

$$\begin{aligned}
\langle V \rangle &= \sum_{i,j} \sum_{k,l} C_{ij} S_{ij} C'_{kl} S'_{kl} \frac{\text{erf}(X_{ijkl})}{|R_{ij} - R'_{kl}|} - \sum_{i,j} \sum_{\beta} C_{ij} S_{ij} Z_{2\beta} \frac{\text{erf}(X_{ij\beta})}{|R_{ij} - r_{2\beta}|} \\
&- \sum_{k,l} \sum_{\alpha} C'_{kl} S'_{kl} Z_{1\alpha} \frac{\text{erf}(X'_{kl\alpha})}{|R'_{kl} - r_{1\alpha}|} + \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_{1\alpha} Z_{2\beta}}{|r_{1\alpha} - r_{2\beta}|} \quad .
\end{aligned} \tag{2.8}$$

E.2 Modèles de densités charges-dipôles

L'énergie électrostatique $\langle V \rangle$ est l'énergie de la densité ρ dans le potentiel créé par la densité ρ' . Calculée à partir de l'expression 2.8, cette énergie est la somme de $(L_1(L_1+1)/2+N_1)(L_2(L_2+1)/2+N_2) \cong 1,45 \times 10^9$ termes, ce qui est trop considérable pour envisager un calcul d'optimisation. Nous sommes donc contraints d'utiliser des approximations pour les densités ρ et ρ' . Nous utilisons pour cela les développements multipolaires de chaque densité pour en calculer l'interaction.

E.2.a Convergence du développement multipolaire

Il est bien connu en physique moléculaire que le potentiel obtenu par un développement multipolaire ne converge pas vers la valeur réelle du potentiel. Puisque nous envisageons d'utiliser un tel développement, il nous faut connaître l'erreur introduite par la non-convergence du développement multipolaire. Calculons $U(R)$ le potentiel créé par une densité de charge $\rho(\mathbf{r})$ d'une seule gaussienne

$$\rho(\mathbf{r}) = q \left[\frac{a_0}{\pi} \right]^{3/2} \exp(-a_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|^2)$$

qui est une densité sphérique gaussienne centrée en \mathbf{r}_0 et de charge totale q (figure a).

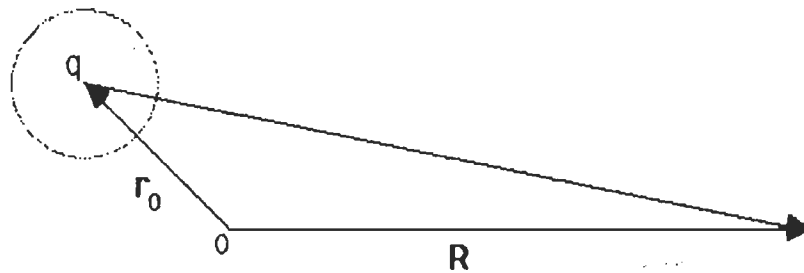


figure a.

Le potentiel au point \mathbf{R} est

$$U(\mathbf{R}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} d\mathbf{r} = \frac{q}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{R}|} \operatorname{erf}(a_0^{1/2} |\mathbf{r}_0 - \mathbf{R}|)$$

Le potentiel $U^*(\mathbf{R})$ obtenu par le développement multipolaire de la densité est:

$$U^*(\mathbf{R}) = \sum_{n=0}^{\infty} U_n(\mathbf{R})$$

où

$$U_n(\mathbf{R}) = \sum_{a+b+c=n} \frac{M_{abc}}{a! b! c!} \left[\frac{\partial^a}{\partial x^a} \frac{\partial^b}{\partial y^b} \frac{\partial^c}{\partial z^c} \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right) \right]_{\mathbf{r}=0}$$

$$M_{abc} = \int x'^a y'^b z'^c \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

(La sommation $a+b+c=n$ s'effectue sur toutes les valeurs entières de $a, b, c \geq 0$ dont la somme est n).

En faisant la substitution $\mathbf{r} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}_0$, la densité $\rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}_0)$ devient symétrique par rapport à l'origine des \mathbf{r} .

$$M_{abc} = \int (x + x_0)^a (y + y_0)^b (z + z_0)^c \rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}_0) d\mathbf{r}$$

Avec le développement des binômes

$$M_{abc} = \sum_{i=0}^a \sum_{j=0}^b \sum_{k=0}^c \begin{bmatrix} a \\ i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b \\ j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c \\ k \end{bmatrix} x_0^{a-i} y_0^{b-j} z_0^{c-k} \int x^i y^j z^k \rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}_0) d\mathbf{r}$$

et en éliminant les intégrales impaires nulles, on obtient:

$$M_{abc} = \sum_{i=0}^{[a/2]} \sum_{j=0}^{[b/2]} \sum_{k=0}^{[c/2]} \begin{bmatrix} a \\ 2i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b \\ 2j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c \\ 2k \end{bmatrix} x_0^{a-2i} y_0^{b-2j} z_0^{c-2k} \dots$$

$$\dots \int x^{2i} y^{2j} z^{2k} \rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}_0) d\mathbf{r}$$

où $[a/2]$ signifie le plus grand entier inférieur ou égal à $a/2$.

$$\int x^{2i} y^{2j} z^{2k} \rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}_0) d\mathbf{r} = \int x^{2i} y^{2j} z^{2k} \left[\frac{a_0}{\pi} \right]^{3/2} \exp(-a_0 r^2) d\mathbf{r}$$

$$= \frac{(2i)! (2j)! (2k)!}{i! j! k! (4a_0)^{i+j+k}}$$

donc,

$$M_{abc} = \sum_{i=0}^{[a/2]} \sum_{j=0}^{[b/2]} \sum_{k=0}^{[c/2]} \frac{a! b! c! x_0^{a-2i} y_0^{b-2j} z_0^{c-2k}}{(a-2i)! (b-2j)! (c-2k)! (4a_0)^{i+j+k}}$$

En remplaçant M_{abc} dans l'expression de U_n et en effectuant un certain remaniement d'indices, on arrive à :

$$U_n(\mathbf{R}) = \sum_{l=0}^{[n/2]} \sum_{a+b+c=n-2l} \frac{a! b! c! x_0^a y_0^b z_0^c}{(4a_0)^l a! b! c! l!} \dots$$

$$\dots \left[\frac{\partial^a}{\partial x^a} \frac{\partial^b}{\partial y^b} \frac{\partial^c}{\partial z^c} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)^l \left(\frac{1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{R}|} \right) \right]_{\mathbf{r}=0}$$

$$\text{or} \quad \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \left(\frac{1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{R}|} \right) = 0$$

ce qui annule tous les termes avec $l \neq 0$

$$U_n(\mathbf{R}) = \sum_{a+b+c=n} \frac{q x_0^a y_0^b z_0^c}{a! b! c!} \left[\frac{\partial^a}{\partial x^a} \frac{\partial^b}{\partial y^b} \frac{\partial^c}{\partial z^c} \left(\frac{1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{R}|} \right) \right]_{\mathbf{r}=0}$$

On remarque que $U_n(\mathbf{R})$ est le potentiel à l'ordre n créé par une charge ponctuelle q placée en $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$ et donc $U^*(\mathbf{R})$ converge vers le potentiel d'une charge ponctuelle en ce point. En appliquant ce résultat sur chaque gaussienne de la densité moléculaire $\rho(\mathbf{r})$, le potentiel du développement multipolaire converge vers le potentiel de la densité de charges ponctuelles $\rho^H(\mathbf{r})$:

$$\rho^H(\mathbf{r}) = \sum_{ij} q_{ij}^H \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{ij}) \quad ; \quad q_{ij}^H = -C_{ij} S_{ij}$$

L'indice supérieur H vient du fait que cette densité est connue sous le nom de densité Hall dans la littérature⁸.

Comparons les parties électrons-électrons des énergies $\langle V \rangle$ et $\langle V \rangle^H$, cette dernière étant obtenue en utilisant les densités de charges ρ^H et ρ'^H

$$\langle V \rangle_{ee} = \sum_{ijkl} \frac{C_{ij} S_{ij} C'_{kl} S'_{kl}}{|\mathbf{R}_{ij} - \mathbf{R}'_{kl}|} \text{erf}(X_{ijkl}) = \sum_{ijkl} \frac{q_{ij}^H q_{kl}^H}{|\mathbf{R}_{ij} - \mathbf{R}'_{kl}|} \text{erf}(X_{ijkl})$$

$$\langle V \rangle_{\infty}^H = \sum_{ijkl} \frac{q_{ij}^H q_{kl}^H}{|R_{ij} - R'_{kl}|}$$

$$\langle V \rangle_{\infty} - \langle V \rangle_{\infty}^H = \sum_{ijkl} \frac{q_{ij}^H q_{kl}^H}{|R_{ij} - R'_{kl}|} (\text{erf}(X_{ijkl}) - 1)$$

L'expression $(\text{erf}(X_{ijkl}) - 1)/|R_{ij} - R'_{kl}|$ dans la dernière équation se comporte comme $\exp(-X_{ijkl}^2)/X_{ijkl}^2$ pour les grandes valeurs de X_{ijkl}^2 (où $X_{ijkl}^2 = a_{ij}a'_{kl}|R_{ij} - R'_{kl}|^2/(a_{ij} + a'_{kl})$) et diminue donc très rapidement avec la distance, ce qui fait de la densité Hall une très bonne approximation de la densité électronique gaussienne pour le calcul du potentiel et de l'énergie de petites molécules. Malheureusement, l'utilisation de cette densité pour calculer l'énergie ne diminue pas le nombre de termes à calculer dans $\langle V \rangle^H$ et ne comporte que peu d'avantages, au point de vue temps de calcul, sur $\langle V \rangle$ pour de grandes molécules comme l'Ethchl a. Il nous faut trouver un moyen pour réduire le calcul de $\langle V \rangle$.

E.2.b Développement dipolaire sur plusieurs centres

En vue de réduire l'ampleur du calcul de $\langle V \rangle^H$, élaborons une densité ρ^* qui sera une approximation de ρ^H .

Dans un cas général nous avons une densité ρ de charges ponctuelles formée par un ensemble de q_i sur les centres \mathbf{R}_i ; (q_i, \mathbf{R}_i) $i=1$ à N . Le développement multipolaire d'une telle densité se fait généralement sur un seul centre \mathbf{R}^* . Puisque nous voulons évaluer le potentiel dans des régions près de cette densité, il est plus avantageux de développer ρ sur plusieurs centres \mathbf{R}_n^* , conservant ainsi à la densité une extension spatiale caractérisant ρ . Nous calculerons donc un ensemble de charges-dipôles $(q_n^*, \mathbf{p}_n^*, \mathbf{R}_n^*)$, avec $n = 1$ à N^* . Il nous faut évidemment $N^* < N$ pour effectivement diminuer le calcul du potentiel (ou de l'énergie).

A chaque centre \mathbf{R}_n^* on associe une fraction ρ_n de la densité ρ telle que $\sum_n \rho_n = \rho$.

On place en \mathbf{R}_n^* la charge totale q_n^* et le moment dipolaire \mathbf{p}_n^* de ρ_n avec les définitions usuelles

$$q_n^* = \int \rho_n \, dr$$

$$\mathbf{p}_n^* = \int \rho_n (\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^*) \, dr$$

L'ensemble $(q_n^*, \mathbf{p}_n^*, \mathbf{R}_n^*)$ conserve la charge totale et la

densité

$$\sum_n q_n^* = \sum_n \int \rho_n dr = \int \sum_n \rho_n dr = \int \rho dr$$

ainsi que son moment dipolaire

$$\begin{aligned} \sum_n q_n^* R_n^* + \sum_n p_n^* &= \sum_n q_n^* R_n^* + \sum_n \int \rho_n (r - R_n^*) dr \\ &= \sum_n q_n^* R_n^* + \sum_n \int \rho_n r dr - \sum_n R_n^* \int \rho_n dr \\ &= \sum_n q_n^* R_n^* + \int \rho r dr - \sum_n R_n^* q_n^* = \int \rho r dr . \end{aligned}$$

Nous avons une grande latitude pour définir les R_n^* , ρ_n^* , ainsi que le nombre de centres N^* . Tout ensemble de densités

$$\rho_n = \sum_i q_i \delta(R_i - r) f_{in}$$

peut convenir avec la seule restriction

$$\sum_{n=1}^{N^*} f_{in} = 1$$

(f_{in} est la fraction de la charge q_i associée à la densité ρ_n).

En effet,

$$\sum_n \rho_n = \sum_{i,n} q_i \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}) f_{in} = \sum_i q_i \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}) = \rho$$

$$q_n^* = \int \rho_n d\mathbf{r} = \sum_i q_i f_{in}$$

$$\sum_n q_n^* = \sum_{i,n} q_i f_{in} = \sum_i q_i$$

$$\mathbf{p}_n^* = \int \rho_n (\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^*) d\mathbf{r} = \sum_i q_i (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_n^*) f_{in}$$

$$\sum_n q_n^* \mathbf{R}_n^* + \sum_n \mathbf{p}_n^* = \sum_i q_i \mathbf{R}_i$$

Le potentiel créé par $\rho^* = \{q_n^*, \mathbf{p}_n^*, \mathbf{R}_n^*\}$ est

$$U^*(\mathbf{r}) = \sum_n \frac{q_n^*}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^*|} + \sum_n \frac{\mathbf{p}_n^* \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^*)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^*|^3}$$

et l'erreur $\Delta U = U - U^*$ introduite dans le calcul du potentiel

est

$$U(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|}$$

$$\Delta U = \sum_{i,n} q_i f_{in} \left[\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^*|} - \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^*) \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_n^*)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^*|^3} \right]$$

L'erreur dépend évidemment du point \mathbf{r} où le potentiel est évalué, mais l'on voit que pour minimiser l'erreur globale il convient d'associer la charge q_i au centre \mathbf{R}_n^* le plus rapproché, c'est-à-dire

$$\begin{aligned} f_{in} &= 1 \text{ si } |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_n^*| \text{ est minimum,} \\ &= 0 \text{ autrement.} \end{aligned} \quad (2.9)$$

E.2.c Combinaison linéaire de densités charges-dipôles

Le nombre de coefficients f_{in} indépendants est de $N(N^*-1)$. A cause de cette liberté pour choisir les f_{in} , il est possible, si le potentiel est évalué en un point particulier \mathbf{r}_0 , de les déterminer tels que $\Delta U(\mathbf{r}_0) = 0$. Bien que la condition 2.9 minimise globalement l'erreur de U^* , un autre choix des f_{in} peut annuler l'erreur en un ou plusieurs points de l'espace. Dans le cas d'interaction moléculaire, on

pourrait par exemple choisir les f_{in} tels que ΔU soit nul sur tous les points de l'autre molécule où il est évalué. Etablir ce choix des f_{in} serait toutefois un calcul compliqué étant donné le nombre élevé de coefficients.

Supposons toutefois que nous possédions plusieurs densités de charges-dipôles notées $\rho_m^* = (q_{nm}^*, \mathbf{p}_{nm}^*, R_n^*)$ sur les mêmes centres R_n^* , celles-ci se distinguant chacune par un ensemble de f_{in} différents, différenciés par un indice m supplémentaire f_{inm} . Alors toute combinaison linéaire

$$\rho_l^* = \sum_m \epsilon_m \rho_m^* \quad \text{avec} \quad \sum_m \epsilon_m = 1$$

est aussi une densité charges-dipôles ayant les mêmes propriétés que les ρ_m avec

$$f_{inl} = \sum_m \epsilon_m f_{inm}$$

$$\text{puisque} \quad \sum_n f_{inl} = \sum_{n,m} f_{inm} \epsilon_m = \sum_m \epsilon_m \sum_n f_{inm} = 1 \quad .$$

De plus, le potentiel de la combinaison linéaire de densités est la combinaison linéaire des potentiels de chaque densité:

$$U_1^*(\mathbf{r}) = \sum_m \epsilon_m U_m^*(\mathbf{r})$$

On adopte la stratégie suivante pour déterminer les coefficients ϵ_m .

En effet, nous désirons une densité charges-dipôles ρ_1^* qui donnera une approximation $U_1^*(\mathbf{r})$ du potentiel Hall $U^H(\mathbf{r})$ d'une molécule sur les centres d'une seconde molécule. La densité ρ_1^* est une combinaison linéaire des densités charges-dipôles ρ_m^* :

$$\rho_1 = \sum_m \epsilon_m \rho_m^*$$

Pour obtenir le meilleur ensemble de ϵ_m , il suffit d'effectuer une régression linéaire multiple avec les potentiels

$$U^H(\mathbf{R}'_n) = \sum_m \epsilon_m U_m^*(\mathbf{R}'_n)$$

avec la condition $\sum_m \epsilon_m = 1$.

La méthode ci-dessus nous procure donc un moyen simple de déterminer une densité ρ_1^* qui donne une approximation convenable du

potentiel $U^H(\mathbf{r})$ sur les centres de la seconde molécule. Cette densité ρ_1^* peut être utilisée dans la région définie par les \mathbf{R}'_n . Le calcul de ρ_1^* (et de ρ'_1^* pour la seconde molécule) requiert cependant beaucoup de calculs: le calcul du potentiel Hall et de chacune des densités $\rho_m^*(\mathbf{r})$ sur chacun des centres de l'autre molécule, ainsi qu'une régression linéaire multiple. On ne pourra donc l'utiliser que de temps à autre dans l'évaluation de l'orientation d'énergie minimum, lorsque l'orientation relative des molécules s'éloignera trop de l'orientation où ρ_1^* et ρ'_1^* ont été calculés.

Cette méthode semble prometteuse et mériterait d'être poussée davantage. Telle qu'elle a été exposée ici, elle est orientée vers une approximation du potentiel d'une molécule alors que le problème d'orientation minimum requiert plutôt une bonne approximation de la dérivée de l'énergie d'interaction entre deux molécules. La densité que nous avons effectivement utilisée a été déterminée à l'aide de la condition 2.9 qui est plus simple et donne quand même de bons résultats en minimisant l'erreur globale.

E.2.d Modèles charges-dipôles particuliers pour l'Ethchl a

Le modèle charges-dipôles développé précédemment constitue une extension et une généralisation des modèles conçus auparavant

pour des fonctions d'onde à base de gaussiennes. Si la base n'est pas gaussienne, le modèle peut aussi s'appliquer intégralement, sauf que la question de convergence (section II.E.a) doit être réexaminée pour chaque base particulière. Le modèle de force intermoléculaire (sans excitation) donné par Amos et Yoffe¹⁶ est aussi un cas particulier du présent modèle.

Avec un choix particulier de centres R_n^* et de coefficients f_{in} , on possède alors plusieurs façons de calculer approximativement la densité électronique de l'Ethchl a et son potentiel. Cette section se propose de les exposer, les analyser et les comparer. Pour comparer les différents modèles entre eux, nous avons calculé le potentiel U^* créé par chaque densité de (Ethchl a)₁ sur les 360 centres de (Ethchl a)₂ à l'orientation $\alpha = \beta = \gamma = 0$ (275 centres de gaussiennes et 85 noyaux). Le critère de comparaison est le coefficient de corrélation avec le potentiel Hall U^H de la molécule en ces points. La densité est

$$\rho^H(\mathbf{r}) = \sum_{i,j} q_{ij}^H \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{ij})$$

$$\text{puisque } q_{ij}^H = q_{ji}^H \text{ et } \mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_{ji},$$

nous avons $L_1(L_1 + 1)/2 = 37\,950$ charges ponctuelles avec:

$$\sum_{i,j} q_{ij}^H = -340$$

$$\sum_{i,j} |q_{ij}^H| = 11\,895,72$$

En négligeant parmi les 37 950 celles dont le module $|q_{ij}^H|$ est inférieur à 10^{-8} , il nous en reste seulement 10 768 (28%). La somme des charges dont le module est inférieur à 10^{-8} est -8×10^{-8} et leur somme en valeur absolue est $5,3 \times 10^{-7}$. On voit donc que l'on peut avantageusement ne conserver que les charges dont le module est supérieur à 10^{-8} sans pratiquement affecter la précision et en diminuant le nombre de charges de 72% pour le calcul du potentiel Hall.

Voici les différents modèles:

1- Un seul centre, noyaux inclus

$$N^* = 1$$

On obtient dans ce cas le développement dipolaire habituel. La charge totale au centre est nulle et le dipôle total est $\mathbf{p} = (0,394 \quad -0,177 \quad 0,622)$. Antíppa et al.¹³ utilisent ce modèle avec une densité différente dérivée de source expérimentale et en plaçant le dipôle au

centre du plan d'azote de l'Ethchl a. Nous avons analysé ce modèle et l'avons comparé avec des modèles à plusieurs centres dans la section "Résultats". La corrélation de U^* avec U^H est faible et négative, indiquant une mauvaise corrélation et une tendance à avoir U^* élevé pour U^H faible et vice versa (en fait, le potentiel dipolaire est de signe contraire au potentiel Hall dans la région étudiée).

2- Modèle Shipman, noyaux non-inclus

$$f_{ijn} = \frac{a_i \delta_{in} + a_j \delta_{jn}}{a_i + a_j} \quad R_n^* = R_n \quad N^* = L_1 = 275$$

$$q_n^* = \sum_{i,j} q_{ij}^H \left[\frac{a_i \delta_{in} + a_j \delta_{jn}}{a_i + a_j} \right] = \sum_i \frac{2 q_{ni}^H a_n}{a_i + a_n}$$

$$p_n^* = \sum_{ij} q_{ij}^H \left[\frac{a_i \delta_{in} + a_j \delta_{jn}}{a_i + a_j} \right] (R_{ij} - R_n) = \sum_i \frac{2 q_{ni}^H a_n a_i}{(a_n + a_i)^2} (R_i - R_n)$$

Le modèle Shipman possède la particularité que la somme des p_n^* est nulle et que par conséquent les charges q_n^* conservent à elles seules le moment dipolaire de la molécule.

$$P = \sum_n q_n^* R_n^* = \sum_{i,j} q_{ij}^H R_{ij}^H$$

Seul le modèle Shipman sans dipôles a été étudié et utilisé auparavant⁹. La corrélation du potentiel avec les charges seulement est de 0,149 tandis qu'avec les dipôles elle est de 0,411. C'est la faiblesse de cette corrélation qui a poussé le développement du modèle charges-dipôles pour l'étude du dimère.

3- Modèle Amos-Yoffe, noyaux non-inclus

$$f_{ijn} = \delta_{jn} \quad R_n^* = R_n \quad N^* = 275$$

$$q_n^* = \sum_{i,j} q_{ij}^H \delta_{jn} = \sum_i q_{in}^H$$

$$p_n = \sum_{i,j} q_{ij}^H \delta_{jn} (R_{ij} - R_n) = \sum_i \frac{q_{in}^H a_i}{a_i + a_n} (R_i - R_n)$$

Le modèle est ainsi appelé parce qu'il dérive du modèle de charges ponctuelles étudié par Amos et Yoffe¹⁶ sur les fonctions d'onde Frost où en particulier

$$q_n^* = \sum_i q_{in}^H = -2$$

La corrélation avec le potentiel $U^H(\mathbf{R}'_n)$ est de 0,353.

4- Charges q^H_{ij} sur le centre R_i ou R_j le plus près, noyaux non-inclus

$$\mathbf{R}_n^* = \mathbf{R}_n \quad N^* = 275$$

Les modèles 2 et 3 distribuent la charge q^H_{ij} sur les centres \mathbf{R}_i et \mathbf{R}_j dans une certaine proportion. Toujours en la distribuant sur ces deux centres, on minimise l'erreur globale en associant la charge q^H_{ij} (en fait $q^H_{ij} + q^H_{ji}$) sur le plus rapproché des deux. Ceci implique:

$$f_{ijn} = \delta_{in} \text{ si } |\mathbf{R}_{ij} - \mathbf{R}_i| < |\mathbf{R}_{ij} - \mathbf{R}_j|$$

$$\delta_{jn} \text{ si } |\mathbf{R}_{ij} - \mathbf{R}_i| > |\mathbf{R}_{ij} - \mathbf{R}_j|$$

$$\frac{1}{2}\delta_{in} + \frac{1}{2}\delta_{jn} \text{ si } |\mathbf{R}_{ij} - \mathbf{R}_i| = |\mathbf{R}_{ij} - \mathbf{R}_j|$$

ou, de façon équivalente

$$f_{ijn} = \delta_{in} \text{ si } a_i > a_j$$

$$\delta_{jn} \text{ si } a_i < a_j$$

$$\frac{1}{2}\delta_{in} + \frac{1}{2}\delta_{jn} \text{ si } a_i = a_j .$$

L'erreur globale diminue en effet car la corrélation s'élève à 0,374.

5- Charge q_{ij}^H sur le centre R_n le plus près, noyaux non-inclus

$$R_n^* = R_n \quad N^* = 275$$

Nous utilisons pour ce modèle la condition 2.9

$$\begin{aligned} f_{ijn} &= 1 \text{ si } |R_{ij} - R_n| \text{ est minimum,} \\ &= 0 \text{ autrement.} \end{aligned}$$

La différence avec le modèle précédent est que la charge q_{ij}^H n'est pas limitée à se distribuer sur R_i ou R_j uniquement, mais sur le centre R_n le plus rapproché. On constate effectivement que la condition utilisée est valable car la corrélation atteint 0,99963. C'est ce modèle que nous utiliserons pour effectuer le calcul d'optimisation de l'énergie d'orientation du dimère. Les charges-dipôles sont données en annexe C et commentées en annexe D.

6- La charge q_{ij}^H sur le noyau le plus près, noyaux inclus

$$R_n^* = r_{in} \quad N^* = N_1 = 85 \quad (\text{nombre de noyaux})$$

$$f_{ijn} = 1 \text{ si } |R_{ij} - r_{in}| \text{ est minimum,}$$

$$= 0 \text{ autrement.}$$

Ce modèle diffère des modèles 2 à 5 parce les centres ne sont plus les centres de gaussiennes mais les noyaux. Ceci diminue beaucoup le nombre de centres et de charges-dipôles. Précédemment nous nous retrouvions avec une densité composée de 275 charges-dipôles, en plus des 85 charges nucléaires pour un total de 360. Ce modèle n'utilise que les 85 positions nucléaires, chaque noyau se retrouvant avec une charge nette et une polarisation. La simplicité du modèle se paie par une diminution de la corrélation qui baisse à 0,276.

7- La charge q_{ij}^H (et les noyaux hydrogènes) sur le noyau non-hydrogène le plus près, noyaux inclus

$$R_n^* = r_{in} \quad N^* = 47$$

Ce modèle est similaire au précédent sauf que les noyaux des 38 atomes d'hydrogène sont distribués sur le noyau non-hydrogène le plus rapproché (avec le dipôle correspondant). Le nombre de centres est diminué de presque de moitié par rapport au modèle 6 et c'est le modèle le plus simple que nous ayons étudié (sauf le modèle dipôle à un seul centre). Assez curieusement, la corrélation de 0,447 est

toutefois supérieure à celle des modèles 2, 3, 4, et 6. Cette supériorité s'explique aisément pour les modèles 2, 3, et 4 car la condition d'erreur globale minimale n'y est pas utilisée.

8- La charge q_{ij}^H sur le centre de gaussienne ou le noyau le plus près, noyaux inclus

$$R_n^* = R_n \quad n = 1 \text{ à } 275 \quad N^* = 360$$

$$= r_{1n-275} \quad n = 276 \text{ à } 360$$

$$f_{ijn} = 1 \text{ si } |R_{ij} - r_{1n}| \text{ est minimum,}$$

$$= 0 \text{ autrement.}$$

Sur le modèle 5, chaque noyau ne porte que sa charge nucléaire et n'est pas considéré comme un centre. Dans ce modèle, ils sont inclus. Le nombre de centres étant augmenté de 85, nous nous attendons à une meilleure approximation. La corrélation est légèrement supérieure à celle du modèle 5, mais elle est toujours à 0,99963. La faible augmentation de précision par rapport à l'augmentation du nombre de dipôles ne justifie pas l'utilisation de ce modèle au lieu du modèle 5. La corrélation entre les modèles 5 et 8 est en effet supérieure à 0,999995.

9- Altération du modèle 5

En vue de diminuer le nombre de charges-dipôles du modèle 5 sans trop perdre de précision, nous avons tenté de faire les modifications suivantes.

Les centres de gaussiennes qui sont trop rapprochés d'un noyau sont enlevés (comme les centres d'orbitales s et p qui sont à une distance inférieure à 0,053 Å de leur noyau). Il reste donc 144 centres de gaussiennes au lieu de 275, pour un total de 229 centres au lieu de 360, une diminution de 36%. De ces 229 centres, certains reçoivent un dipôle trop faible ($< 1,7 \times 10^{-3}$) (c'est-à-dire que peu de charges y sont transférées) et sont exclus des centres charges-dipôles et ne conservent que leur charge propre (charge nucléaire ou q^H_{11} selon le cas). Il se trouve 69 charges dans ce cas, dont les atomes hydrogènes. Donc notre modèle pourrait comporter:

160 charges-dipôles et 69 charges au lieu de
275 charges-dipôles et 85 charges.

Malheureusement la corrélation est décevante (0,057) et ce modèle n'a pas été retenu.

10- Modèle Isocharge

$$f_{in} = 1/N^*$$

$$\text{si } Q \equiv \sum_i q_i \quad \text{et} \quad \mathbf{P} \equiv \sum_i q_i \mathbf{R}_i$$

$$\text{alors } q_n^* = Q/N^* \quad \text{et} \quad \mathbf{p}_n^* = (\mathbf{P} - QR_n)/N^*.$$

Nous n'avons pas examiné numériquement ce modèle mais il est inspiré du modèle de charges ponctuelles de Amos et Yoffe¹⁶ sur les fonctions d'onde Frost où chaque centre de gaussienne reçoit une charge -2 (sans dipôle).

Si on inclut la charge nucléaire alors $Q=0$, $q_n^*=0$ et $\mathbf{p}_n^*=\mathbf{P}/N^*$ c'est-à-dire que l'on se retrouve avec un dipôle \mathbf{P}/N^* sur chaque centre, une extension peu raffinée du modèle 1 pour tenir compte de l'extension spatiale de la molécule.

Le prochain modèle consiste en une combinaison linéaire des précédents avec les densités:

$$\rho_1^* = \sum_m \epsilon_m \rho_m^* \quad ; \quad \sum_m \epsilon_m = 1$$

Les coefficients linéaires sont obtenus par régression linéaire sur

$$U_n^H(\mathbf{R}'_n) = \sum_m \epsilon_m U_m^*(\mathbf{R}'_n) \quad \text{noté} \quad U_n^H = \sum_m \epsilon_m U_{mn}^*$$

pour obtenir le potentiel créé par $\rho_1^*(\mathbf{r})$

$$U_1^*(\mathbf{r}) = \sum_m \epsilon_m U_m^*(\mathbf{r})$$

Introduisons la contrainte dans les équations de régression en posant:

$$\epsilon_s = 1 - \sum_{m \neq s} \epsilon_m$$

$$U_n = \sum_{m \neq s} \epsilon_m U_{mn}^* + (1 - \sum_{m \neq s} \epsilon_m) U_{sn}^*$$

$$(U_n - U_{sn}^*) = \sum_{m \neq s} \epsilon_m (U_{mn}^* - U_{sn}^*)$$

Il nous faut donc faire une régression linéaire des quantités $(U_n - U_{sn}^*)$ avec $(U_{mn}^* - U_{sn}^*)$, $m \neq s$. Les coefficients de régression ϵ_m dépendent du s choisi.

Dépendant que l'on introduise ou non la densité Shipman sans dipôle dans la combinaison linéaire, on obtient respectivement une densité ρ_1^* qui conserve seulement le moment dipolaire total de la molécule, ou qui conserve le moment dipolaire total de la molécule et de chaque densité partielle associée à chaque centre. La densité ρ_1^* obtenue avec ρ_2^* (avec dipôles), ρ_3^* , ρ_4^* , ρ_5^* , ρ_6^* , ρ_7^* et ρ_8^*

donne comme coefficients (avec $s = 7$)

$$\varepsilon_2 = 19,429 \quad \varepsilon_3 = -18,335 \quad \varepsilon_4 = -1,062$$

$$\varepsilon_5 = 41,035 \quad \varepsilon_6 = 0,148 \quad \varepsilon_7 = -0,137$$

$$\varepsilon_8 = -40,078$$

avec une corrélation de 0,999998.

E.2.e Energie d'interaction charges-dipôles

Avec les molécules 1 et 2 représentées respectivement par les densités charges-dipôles $\{q_i^*, \mathbf{p}_i^*, \mathbf{R}_i^*\}$ et $\{q_j^*, \mathbf{p}_j^*, \mathbf{R}_j^*\}$, l'énergie d'interaction est donnée par:

$$E_{CD} = \sum_{i,j} \left[\frac{q_i^* q_j^*}{|\mathbf{R}_i^* - \mathbf{R}_j^*|} + \frac{q_i^* \mathbf{p}_j^* \cdot (\mathbf{R}_i^* - \mathbf{R}_j^*)}{|\mathbf{R}_i^* - \mathbf{R}_j^*|^3} + \frac{q_j^* \mathbf{p}_i^* \cdot (\mathbf{R}_j^* - \mathbf{R}_i^*)}{|\mathbf{R}_i^* - \mathbf{R}_j^*|^3} \right]$$

$$= \sum_{i,j} \left[\frac{q_i^* q_j^*}{|\mathbf{R}_i^* - \mathbf{R}_j^*|} + \frac{(q_i^* \mathbf{p}_j^* - q_j^* \mathbf{p}_i^*) \cdot (\mathbf{R}_i^* - \mathbf{R}_j^*)}{|\mathbf{R}_i^* - \mathbf{R}_j^*|^3} \right]$$

Le terme dipôle-dipôle

$$\frac{\mathbf{p}_i^* \cdot \mathbf{p}_j^*}{|\mathbf{R}_i^* - \mathbf{R}_j^*|^3} - \frac{3((\mathbf{R}_i^* - \mathbf{R}_j^*) \cdot \mathbf{p}_i^*)(\mathbf{R}_i^* - \mathbf{R}_j^*) \cdot \mathbf{p}_j^*)}{|\mathbf{R}_i^* - \mathbf{R}_j^*|^5}$$

est négligé étant de l'ordre $|\mathbf{R}_i^* - \mathbf{R}_j^*|^{-3}$, le calcul de tous les termes jusqu'à cet ordre impliquant aussi les termes d'interaction charge-quadrupôle.

C'est cette énergie E_{CD} que nous utiliserons pour minimiser l'énergie du dimère.

E.3 Excitation de paires

Si l'on possède les coefficients d'orbitales inoccupées de plus haute énergie, on peut aussi obtenir des fonctions d'onde de la molécule où il y a excitation de paires d'électrons en transférant une ou plusieurs de ces paires de l'état fondamental à des orbitales d'énergie plus élevée. Dans ce cas, la fonction d'onde excitée est obtenue par le remplacement, dans le déterminant, des orbitales "vidées" par les orbitales "remplies".

Le calcul des charges ponctuelles correspondantes s'effectue en modifiant les coefficients

$$C_{ij} = 2 \sum_k^{L_1} c_{ik} c_{jk}$$

$$\text{par } C_{ij} = 2 \sum_k^{occ} c_{ik} c_{jk}$$

où la sommation de l'indice k se fait uniquement sur les orbitales occupées.

Les charges Hall, les charges Shipman et les charges-dipôles pour la molécule excitée sont alors calculées avec ces C_{ij} .

F. Potentiel de répulsion

Le problème majeur rencontré avec le modèle charges-dipôles dans l'interaction du dimère est le fait que l'attraction entre charges ponctuelles de signes opposés a tendance à faire sortir le modèle de ses limites de validité. En effet, des minima de très basse énergie sont atteints lorsqu'une orientation donnée rapproche trop deux charges de signes opposés appartenant à l'une et à l'autre molécule. Cette orientation n'est pas valide car les atomes en cause se pénétreraient d'une façon physiquement impossible. Nous avons tenté d'atténuer cette attraction en introduisant le facteur $\text{erf}(X)$ que l'on retrouve dans le potentiel exact et non dans le modèle charges-dipôles. Malheureusement, ce facteur atténue aussi la

répulsion entre charges de même signe et ne contribue pas à empêcher le recouvrement physique.

Etant donné que pour ces distances rapprochées les intégrales de recouvrement ne sont plus négligeables, nous avons aussi tenté d'introduire le terme d'échange électronique qui amène une répulsion supplémentaire entre les densités. Ce terme se trouve à être de même ordre de grandeur que la répulsion électronique classique (atténuée) et de ce fait, il n'est pas suffisant pour provoquer un éloignement convenable. Cette utilisation du terme d'échange comme répulsion ne serait vraiment efficace que si les coefficients c_{ij} et C_{ij} de la fonction d'onde étaient recalculés à cette orientation, ce qui n'est pas envisageable.

La solution retenue fut d'introduire une énergie de répulsion artificielle en $(r_0/r)^{12}$ entre chaque centre pour effectivement empêcher le modèle de sortir de ses limites. Un facteur r_0 de 1,2 Å empêche les centres de se rapprocher à moins de 2,0 Å environ.

G. Valeur de la base¹⁰

Une base complète décrivant une fonction d'onde moléculaire est de dimension infinie. En pratique, l'on est obligé de choisir une base incomplète tronquée. En résolvant les équations SCF dans le

sous-espace généré par cette base tronquée, on obtient non pas un vecteur propre de l'hamiltonien, mais le vecteur dans ce sous-espace qui possède une valeur moyenne minimale de l'hamiltonien. Les solutions obtenues seront d'autant plus près des solutions complètes que la base choisie est apte à décrire ces dernières. Le choix de la base est donc une étape critique dans tout calcul de fonction d'onde moléculaire.

Un total de 275 gaussiennes contractées à un ensemble de base de 239 fonctions décrivent la distribution des 340 électrons de l'Ethchl a. Avec 239 fonctions de base pour 170 paires d'électrons, nous avons un petit ensemble de base. Typiquement, la méthode des fragments décrite ici donne 85% de la limite théorique de fonction d'onde à un seul déterminant (limite Hartree-Fock).

En dépit de ce problème d'énergie, les fonctions d'onde calculées par cette méthode donnent des résultats remarquables pour des propriétés moléculaires telles que l'énergie des liens hydrogène, longueur et angle des liens à l'équilibre, barrières rotationnelles, ordre des orbitales moléculaires et moments dipolaires.

Cependant, nous rencontrons le problème d'énergie trop élevée si nous tentons d'optimiser l'orientation relative des molécules du dimère par rapport à l'énergie. En effet, quelle est la valeur de ce calcul si l'expression pour l'énergie est défectueuse au départ?

Le calcul conserve quand même de sa validité à cause des deux observations suivantes:

1- Supposons que nous ayons une base $\{\varphi_i\}$ de l'espace complet telle que H est diagonal jusqu'à la dimension L .

$$H_{ij} = \int \varphi_i H \varphi_j d\tau = E_i^* \delta_{ij} \quad i \text{ et } j \leq L$$

et que les E_i^* , soient ordonnés $E_i^* \leq E_{i+1}^*$. Ces E_i^* sont les énergies obtenues lorsque les équations moléculaires sont résolues avec un nombre de fonctions de base tronqué à L . Les fonctions propres exactes ψ_i de H dans la base des φ_j sont

$$H\psi_i = E_i \psi_i \quad \psi_i = \sum_j d_{ij} \varphi_j$$

où les d_{ij} sont les coefficients linéaires de la contribution de la fonction φ_j à la fonction ψ_i .

Nous pouvons obtenir les E_i en termes des E_i^* :

$$E_i = \int \psi_i H \psi_i d\tau = \sum_{j,k} d_{ij} d_{ik} \int \varphi_j H \varphi_k d\tau$$

$$= \sum_{j,k} d_{ij} d_{jk} H_{jk}$$

Il est évident que les d_{ij} tendent vers δ_{ij} si L est choisi de plus en plus grand. Donc, le terme dominant de cette expression est:

$$d_{ii} d_{ii} H_{ii} = d_{ii}^2 E_i^* \quad \text{pour } i \leq L$$

$$E_i = d_{ii}^2 E_i^* + \sum_{\substack{j,k \\ \text{sauf } i=j=k}} d_{ij} d_{ik} H_{jk}$$

$$E_i \equiv A_i E_i^* + B_i$$

L'énergie totale de la molécule est obtenue en remplissant les niveaux d'énergie de l'hamiltonien effectif de la molécule:

$$E = \sum_i^M E_i \quad M: \text{nombre d'électrons}$$

$$= \sum_i^M A_i E_i^* + \sum_i^M B_i$$

$$= A \sum_i^M E_i^* + MB$$

$$= AE^* + MB$$

$$\text{où } E^* = \sum_1^M E_i^*$$

et A et B sont issus d'un calcul de corrélation linéaire entre les E_i et les E_i^* :

$$A = \frac{M \sum_1^M A_i E_i^{*2} + M \sum_1^M B_i E_i^* - EE^*}{M \sum_1^M E_i^{*2} - E^{*2}}$$

$$B = \frac{E - AE^*}{M}$$

Si le coefficient de corrélation est bon, on a donc entre les E_i et E_i^* une relation linéaire approximative:

$$E_i \cong AE_i^* + B.$$

Deux calculs d'énergie avec des méthodes différentes donneront deux relations linéaires:

$$\text{méthode 1 } E_i \cong A_1 E_{i1}^* + B_1$$

$$\text{méthode 2 } E_1 \cong A_2 E_{12}^* + B_2.$$

Ces deux méthodes auront évidemment une corrélation linéaire approximative entre elles

$$E_{11}^* \cong A_{12} E_{12}^* + B_{12}$$

$$\text{et pour l'énergie totale } E_1^* = A_{12} E_2^* + MB_{12}.$$

Ces dernières relations ont été observées numériquement entre la méthode des fragments et d'autres méthodes moléculaires plus précises⁶. De plus, une corrélation linéaire a aussi été observée entre les énergies de transition calculées et celles obtenues expérimentalement, indiquant de ce fait une corrélation entre les niveaux d'énergie calculés et exacts.

Ce résultat est important. Si, comme dans le cas du dimère de chlorophylle, on est amené à minimiser l'énergie totale par rapport à certains paramètres, il est à remarquer que l'équation $E = AE^* + MB$ ne peut être utilisée pour tirer une dépendance fonctionnelle entre le minimum de E^* et celui de E car cette équation est une identité par la définition des paramètres A et B . Ce qui est important c'est que pour un certain groupe de molécules de propriétés similaires (par exemple les hydrocarbures), les pentes A sont remarquablement similaires⁶. Nous croyons que cela reflète que les $A_i = d_{ij}^2$ dépendent plus de

l'aptitude de la base $\{\varphi_i\}$ à décrire les fonctions $\{\psi_i\}$ que de la configuration spécifique des molécules du groupe et fait que la méthode des fragments donne de bons résultats pour certaines propriétés moléculaires impliquant des configurations rapprochées spécialement pour les angles des liens et les barrières rotationnelles.

2- L'énergie minimisée dans ce travail n'est pas E_{mf} mais plutôt $\langle V \rangle$, le premier ordre de perturbation de l'interaction entre les fonctions d'onde de la méthode des fragments appliquée à chaque molécule individuellement. L'énergie de perturbation E_p est:

$$E_p = E_1 + E_2 + \langle V \rangle + \text{ordres supérieurs du développement de perturbation.}$$

Il est justifié d'égaliser $E_{mf} = E_p$ car même si E_{mf} est issue d'une méthode variationnelle et E_p est issue d'une méthode de perturbation, ces deux méthodes convergeront nécessairement vers la même fonction d'onde (celle qui, étant donné un certain ensemble de fonctions de base, donnera une valeur moyenne minimale de l'hamiltonien) et par conséquent, vers la même énergie. Si on minimise l'énergie E_p par rapport à l'orientation, $\langle V \rangle$ est le terme dominant car E_1 et E_2 sont des constantes.

CHAPITRE III

DETERMINATION DU POINT FIXE

A. Le point fixe

La molécule de chlorophylle peut agir comme accepteur et comme donneur d'électron¹². Dans la formation du dimère, une molécule agit comme donneur et l'autre comme accepteur. Le site accepteur est l'atome $(Mg)_1$ à cause de l'insaturation des liens de coordination. Il y a trois sites donneurs possibles: deux fonctions ester $C10a=O2$ et $C7c=O4$, et, sur l'anneau V, une fonction keto $C9=O1$. Ce dernier site est de beaucoup le plus plausible d'après des recherches expérimentales et théoriques¹⁰ et c'est celui qui sera choisi. Cette liaison $(Mg)_1-(O1)_2$ a pour effet de sortir $(Mg)_1$ du plan des atomes d'azote d'une distance d'environ 0,40 Å. L'atome $(Mg)_2$ devrait être dans le plan des atomes d'azote mais cette prééminence du magnésium est conservée pour $(Ethchl\ a)_2$ pour permettre d'utiliser la même structure pour les deux molécules.

Le point fixe, autour duquel $(Ethchl\ a)_2$, peut s'orienter est choisi comme l'origine commune des systèmes de coordonnées (x, y, z) et (x', y', z') , c'est-à-dire l'atome $(Mg)_1$. C'est la seule contrainte

imposée à l'orientation relative des molécules dans le dimère: $(\text{Ethchl } a)_2$ est liée à $(\text{Mg})_1$ par l'atome $(\text{O}1)_2$ et est libre de s'orienter autour du point fixe en $(\text{Mg})_1$. La distance $(\text{Mg})_1-(\text{O}1)_2$ retenue est 2,04 Å.

B. Les limites physiques

Pendant le calcul d'optimisation, il faut éviter les orientations où le modèle moléculaire utilisé est invalide; elles n'auraient pas d'interprétation physique. Par exemple, un minimum local de très basse énergie peut être causé par le rapprochement accidentel d'une charge positive et d'une charge négative. Cette situation peut être détectée par l'examen du gradient et par l'examen du terme dominant de l'énergie à ce minimum (l'interaction la plus négative).

Au minimum lui-même, il faudra examiner s'il n'y a pas recouvrement physique des molécules sur une certaine région de l'espace, et aussi s'il y a de l'espace pour attacher les chaînes phytyl à leur molécule. Ces chaînes et les chaînes 7 et 10 sont flexibles physiquement et peuvent être réorientées au besoin.

Si une orientation d'énergie minimale est interdite à cause du recouvrement physique, il est possible de remédier à ce problème en introduisant un potentiel répulsif artificiel dans l'énergie, qui interdit en quelque sorte à l'algorithme d'optimisation de rechercher un minimum dans ces régions.

CHAPITRE IV

CALCUL DE L'ORIENTATION RELATIVE CHLOROPHYLLE-CHLOROPHYLLE

A. Systèmes d'orientation relative

A. 1. Les systèmes de coordonnées

Les systèmes de coordonnées utilisés sont similaires à ceux définis par Antippa et al¹³. Le système (x, y, z) attaché à $(\text{Ethchl } \underline{a})_1$ a son origine sur $(\text{Mg})_1$, le point fixe, et le plan XY (plan A) est parallèle au plan moléculaire des 4 azotes de $(\text{Ethchl } \underline{a})_1$ (plan 1). La direction positive de l'axe y est selon la projection dans le plan A de la ligne joignant $(\text{Mg})_1$ et $(\text{O1})_1$. La direction positive de l'axe y s'éloigne du plan 1. La direction x est déterminée par la condition que le système de coordonnées (x, y, z) est droit (voir figure 2).

Le système de coordonnées (x', y', z') est attaché à $(\text{Ethchl } \underline{a})_2$. Il est confondu avec le système (x, y, z) lorsque les paramètres d'orientation relative α, β, γ (définis plus bas) sont nuls. La position de $(\text{Ethchl } \underline{a})_2$ dans ce système est définie comme suit: le plan $Y'Z'$

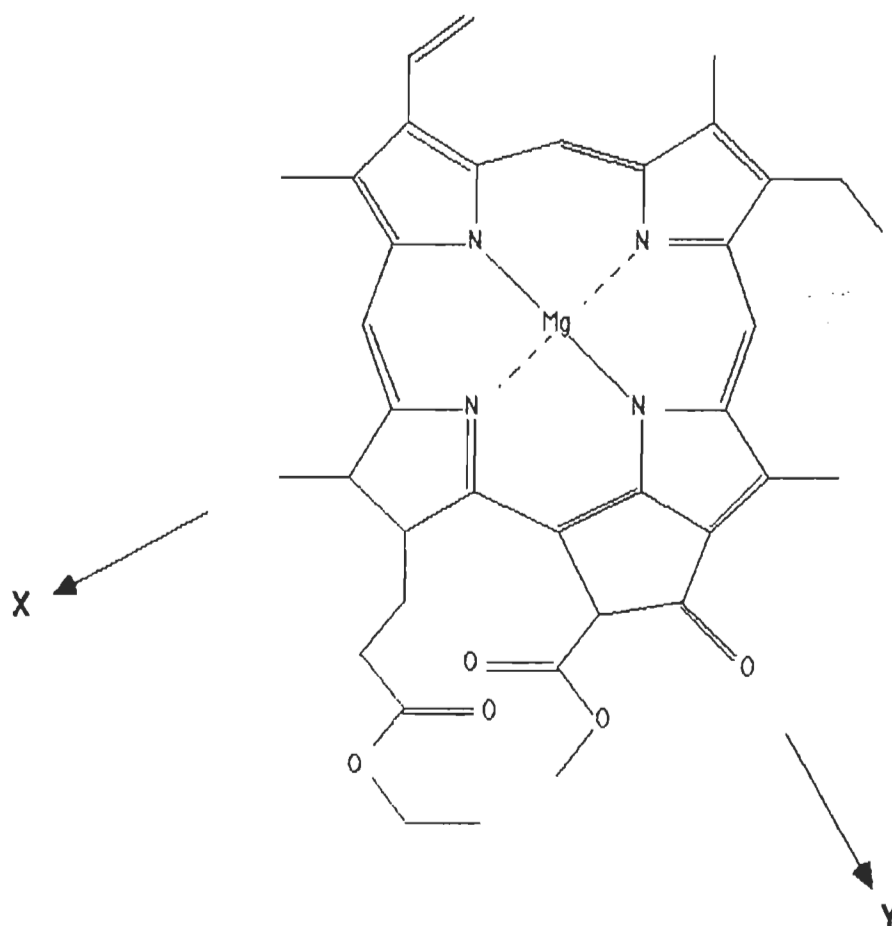


Figure 2. (Ethchl a)₁ dans le système de coordonnées (x,y,z).
L'origine est sur l'atome de magnésium. Le plan des atomes d'azote est parallèle au plan XY et 0,43 Å sous celui-ci. L'axe z émerge du plan de la feuille.

est le plan des 4 azotes (plan 2) de $(\text{Ethchl } \underline{a})_2$. La direction positive de l'axe x' pointe vers le plan B, parallèle au plan 2 et contenant $(\text{Mg})_2$. L'axe z' est la projection dans le plan 2 de la ligne joignant $(\text{Mg})_1$ à $(\text{Mg})_2$, la direction positive étant vers la projection $(\text{Mg})_2$ (voir figure 3).

A. 2. Les paramètres d'orientation

Le système (x', y', z') est relié au système (x, y, z) par les angles d'Euler (α, β, γ) de la figure 4. A une orientation donnée (α, β, γ) , les coordonnées de la $(\text{Ethchl } \underline{a})_1$ dans le système (x, y, z) sont données par la transformation

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (-\sin\alpha \sin\gamma + \cos\alpha \cos\beta \cos\gamma) & (-\sin\alpha \cos\gamma - \cos\alpha \cos\beta \sin\gamma) & (\cos\alpha \sin\beta) \\ (\cos\alpha \sin\gamma + \sin\alpha \cos\beta \cos\gamma) & (\cos\alpha \cos\gamma - \sin\alpha \cos\beta \sin\gamma) & (\sin\alpha \sin\beta) \\ (-\sin\beta \cos\gamma) & (\sin\beta \sin\gamma) & (\cos\beta) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} \quad (4.1a)$$

ou encore

$$\mathbf{r} = \mathbf{T} \mathbf{r}' \quad (4.1b)$$

où \mathbf{T} est la matrice de rotation, \mathbf{r}' est le vecteur des coordonnées de position dans (x', y', z') (qui sont égales aux coordon-

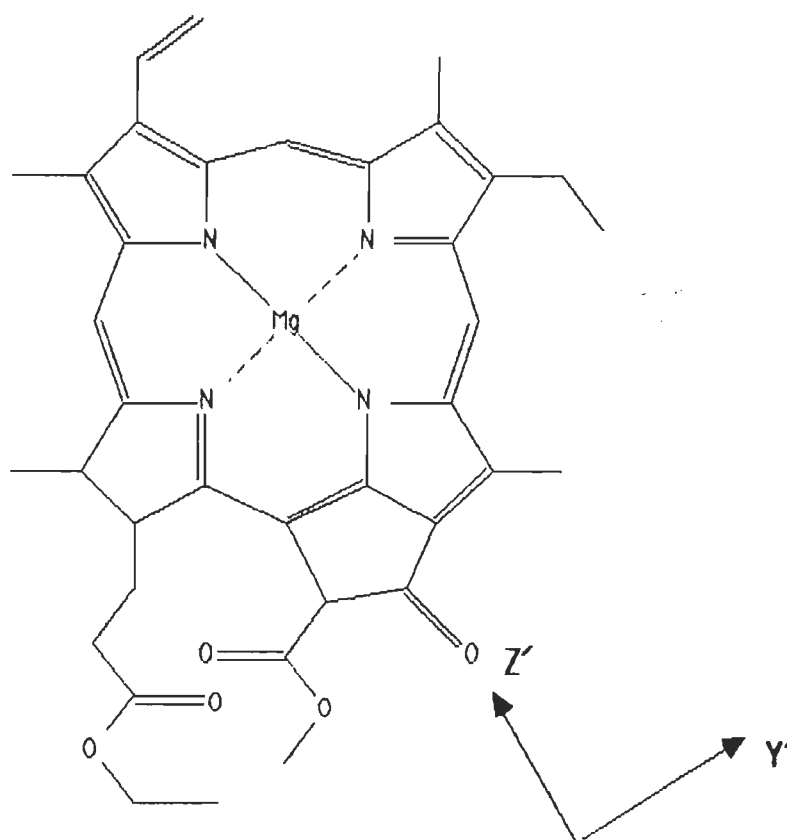


Figure 3. (Ethchl a)₂ dans le système de coordonnées (x',y',z').
 Le plan Y'Z' est le plan des atomes d'azote. L'atome de magnésium est
 0,43 Å au-dessus de celui-ci. L'axe x' émerge du plan de la feuille.

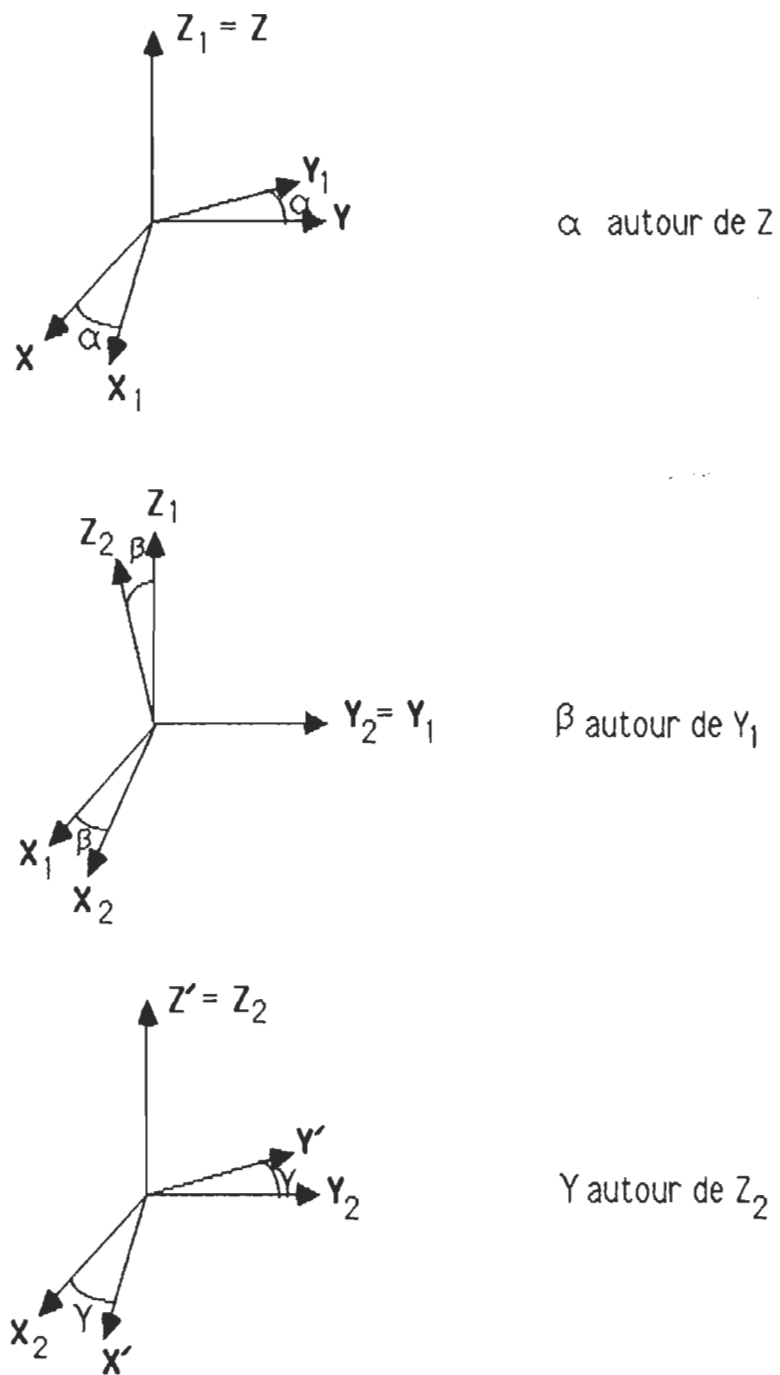


Figure 4. Les systèmes de coordonnées (x, y, z) et (x', y', z') et les angles d'Euler. La matrice de transformation $T(\alpha, \beta, \gamma)$ est le produit de trois rotations successives suivant les angles d'Euler α, β, γ .

nées dans (x, y, z) à l'orientation $(\alpha=0, \beta=0, \gamma=0)$. Le vecteur \mathbf{r} est celui des coordonnées de position dans (x, y, z) après une rotation (α, β, γ) .

Il convient de clarifier ici la notation qui sera utilisée. Jusqu'ici, les quantités "primées" \mathbf{R}'_{k1} , a'_{k1} , S'_{k1} , C'_{k1} indiquent que ces quantités sont associées à la molécule 2. Pour ne pas avoir à modifier les équations 2.8 et 2.10, nous dirons que \mathbf{R}'_{k1} est la position du centre de la gaussienne après rotation, et sa valeur avant rotation sera notée \mathbf{R}'_{0k1} .

$$\text{Donc } \mathbf{R}'_{k1} = \mathbf{T}\mathbf{R}'_{0k1}$$

$$\text{et pour les noyaux } \mathbf{r}_{2\beta} = \mathbf{T}\mathbf{r}_{02\beta}$$

A. 3. Transformation des systèmes de coordonnées

D'après les coordonnées de Ethchl a fournies par Petke, il faut effectuer les transformations suivantes pour placer $(\text{Ethchl } \underline{a})_1$ et $(\text{Ethchl } \underline{a})_2$ dans (x, y, z) et (x', y', z') selon les spécifications de la section précédente.

Ces transformations font le changement des coordonnées (x_p, y_p, z_p) de Petke telles que reçues dans les systèmes (x, y, z) et

(x', y', z') . Le système de coordonnées (x_p, y_p, z_p) (différent de celui de la figure 1 et de celui publié par Petke) possède les caractéristiques suivantes:

- 1- L'origine du système de coordonnées est l'atome C11.
- 2- Le plan XY est formé par les trois atomes C11, C1, C2.
- 3- C1 est situé sur l'axe x positif.
- 4- Les coordonnées x et y de C1 sont positives.
- 5- Le système de coordonnées est gauche.
- 6- Les coordonnées sont en unités atomiques.

Pour $(\text{Ethchl } \underline{a})_1$, la transformation nécessite premièrement la conversion en angstroms par le facteur de conversion 1 u.a. = 0,52917706 Å. Une translation de (2,376 -1,928 -0,282) Å amène ensuite $(\text{Mg})_1$ en (0,0,0). Pour rendre le système de coordonnées droit, il faut faire les changements d'axes $x \leftarrow -y$ et $y \leftarrow -x$. Tout ce qu'il reste à faire pour positionner $(\text{Ethchl } \underline{a})_1$ est de trouver une rotation d'angles d'Euler α, β, γ qui placera $(\text{O1})_1$ sur l'axe des x et fera coïncider les quatre atomes d'azote avec le plan 1.

Puisque nous considérons deux ensembles de coordonnées nucléaires issues de sources différentes (Strouse^{1,2}, Kratky et Dunitz¹⁷), les coordonnées ne coïncident pas exactement entre elles. Nous avons retenu comme critère de coïncidence que la somme des

distances entre les atomes d'azote correspondants entre les deux ensembles devra être minimale, l'orientation étant sujette à la contrainte que $(O1)_{1x} = 0$, c'est-à-dire que $(O1)_1$ devra se situer dans le plan YZ. Les angles d'Euler $\alpha = -1,317$, $\beta = 0,057$, $\gamma = 1,364$ minimisent cette somme. Pour amener $(\text{Ethchl } \underline{a})_1$ en sa position à partir des (x_p, y_p, z_p) , il faut donc faire la transformation:

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = T(-1,317 \ 0,057 \ 1,384) \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} (0,529 \begin{bmatrix} x_p \\ y_p \\ z_p \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 2,376 \\ -1,928 \\ -0,282 \end{bmatrix})$$

Pour $(\text{Ethchl } \underline{a})_2$, on calcule (x', y', z') à partir de (x, y, z) comme suit

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0,43 \\ 0 \\ 8,47 \end{bmatrix}$$

Le programme Fortran qui effectue la minimisation et la transformation est le programme TRANSF2 donné en annexe B. L'orientation relative de $(\text{Ethchl } \underline{a})_1$ et $(\text{Ethchl } \underline{a})_2$ à $\alpha = \beta = \gamma = 0$ est indiquée à la figure 5.

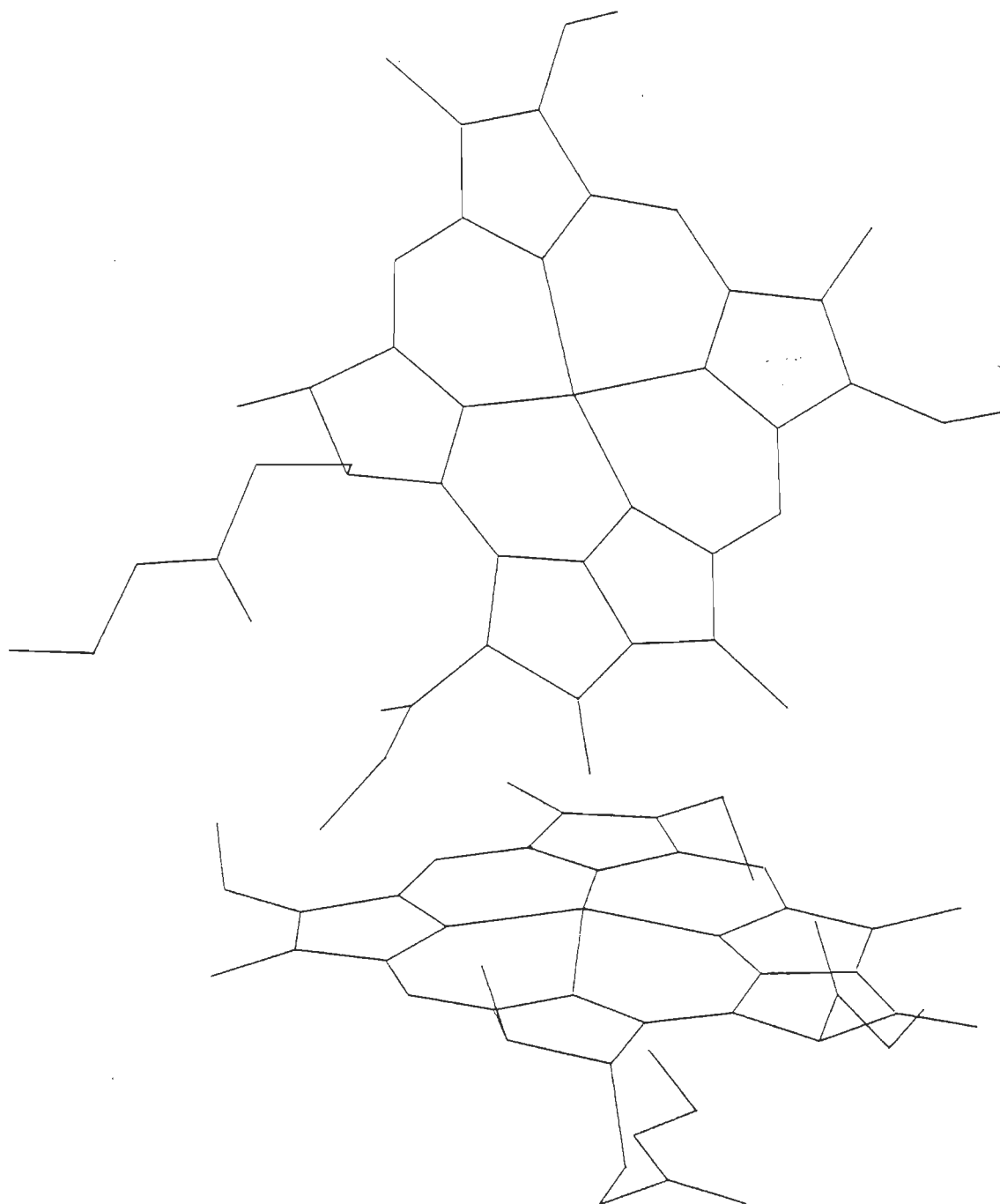


Figure 5. Le dimère d'Ethchl a à l'orientation $\alpha = \beta = \gamma = 0$.

A. 4. Dérivées partielles de l'énergie par rapport aux paramètres d'orientation

Dans l'équation 2.8 , $\langle V \rangle$ est fonction de l'orientation $\langle V \rangle = \langle V \rangle(\alpha, \beta, \gamma)$ à travers les positions $\mathbf{R}'_{kl} = T(\alpha, \beta, \gamma) \mathbf{R}_{0kl}$ et $\mathbf{r}_{2\beta} = T(\alpha, \beta, \gamma)\mathbf{r}_{02\beta}$. L'énergie $\langle V \rangle$ sera minimale là où les dérivées partielles sont nulles,

$$\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial \alpha} = \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial \beta} = \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial \gamma} = 0$$

avec les conditions habituelles sur les dérivées secondes. Il nous faut donc, pour évaluer l'orientation d'énergie minimale, calculer les dérivées partielles de l'énergie par rapport aux paramètres α, β, γ .

L' énergie $\langle V \rangle$ est une fonction de la forme

$$F = \sum_{i,j} F_{ik} (|\mathbf{r}_i - T\mathbf{r}'_{0k}|) \quad (4.2)$$

où \mathbf{r}_i vaut \mathbf{R}_{ij} ou $\mathbf{r}_{1\alpha}$

\mathbf{r}_{0k} vaut \mathbf{R}_{0kl} ou $\mathbf{r}_{02\beta}$

et ne dépend de (α, β, γ) qu'à travers $T = T(\alpha, \beta, \gamma)$. Nous

désirons obtenir l'expression des dérivées partielles

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha}, \frac{\partial E}{\partial \beta} \text{ et } \frac{\partial E}{\partial \gamma}.$$

Si nous voulons évaluer ces dérivées à l'orientation $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ introduisons un nouvel ensemble de paramètres $(\alpha', \beta', \gamma')$ tels que

$$T(\alpha, \beta, \gamma) = T'(\alpha', \beta', \gamma') T(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)$$

noté $T = T' T_0$. (4.3)

Les angles $(\alpha', \beta', \gamma')$ de la matrice $T'(\alpha', \beta', \gamma')$ sont les rotations qu'il faut effectuer pour passer de l'orientation $(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)$ à l'orientation (α, β, γ) . Les paramètres $(\alpha', \beta', \gamma')$ dépendent des angles α, β, γ

$$\alpha' = \alpha'(\alpha, \beta, \gamma)$$

$$\beta' = \beta'(\alpha, \beta, \gamma)$$

$$\gamma' = \gamma'(\alpha, \beta, \gamma)$$

avec naturellement

$$\alpha'(0, 0, 0) = \beta'(0, 0, 0) = \gamma'(0, 0, 0) = 0.$$

Pour trouver les dérivées

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha}, \quad \frac{\partial F}{\partial \beta}, \quad \frac{\partial F}{\partial \gamma}$$

il est plus commode de calculer d'abord

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha'}, \quad \frac{\partial F}{\partial \beta'}, \quad \frac{\partial F}{\partial \gamma'}$$

et d'utiliser les règles de dérivées en chaîne

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = \frac{\partial F}{\partial \alpha'} \frac{\partial \alpha'}{\partial \alpha} + \frac{\partial F}{\partial \beta'} \frac{\partial \beta'}{\partial \alpha} + \frac{\partial F}{\partial \gamma'} \frac{\partial \gamma'}{\partial \alpha}$$

$$\frac{\partial F}{\partial \beta} = \frac{\partial F}{\partial \alpha'} \frac{\partial \alpha'}{\partial \beta} + \frac{\partial F}{\partial \beta'} \frac{\partial \beta'}{\partial \beta} + \frac{\partial F}{\partial \gamma'} \frac{\partial \gamma'}{\partial \beta}$$

$$\frac{\partial F}{\partial \gamma} = \frac{\partial F}{\partial \alpha'} \frac{\partial \alpha'}{\partial \gamma} + \frac{\partial F}{\partial \beta'} \frac{\partial \beta'}{\partial \gamma} + \frac{\partial F}{\partial \gamma'} \frac{\partial \gamma'}{\partial \gamma}$$

Ce système d'équations est représenté par l'équation matricielle

$$\nabla F = D \nabla' F$$

$$\text{où } \nabla F = \left(\frac{\partial F}{\partial \alpha}, \frac{\partial F}{\partial \beta}, \frac{\partial F}{\partial \gamma} \right)'$$

$$\nabla' F = \left(\frac{\partial F}{\partial \alpha'}, \frac{\partial F}{\partial \beta'}, \frac{\partial F}{\partial \gamma'} \right)'$$

et
$$D = \begin{bmatrix} \frac{\partial \alpha'}{\partial \alpha} & \frac{\partial \beta'}{\partial \alpha} & \frac{\partial \gamma'}{\partial \alpha} \\ \frac{\partial \alpha'}{\partial \beta} & \frac{\partial \beta'}{\partial \beta} & \frac{\partial \gamma'}{\partial \beta} \\ \frac{\partial \alpha'}{\partial \gamma} & \frac{\partial \beta'}{\partial \gamma} & \frac{\partial \gamma'}{\partial \gamma} \end{bmatrix}$$

Calculons maintenant les $\partial F / \partial u'$ où $u' = \alpha', \beta'$ ou γ' . De 4.2 et 4.3 :

$$F = \sum_{i,k} F_{ik} (|\mathbf{r}_i - \mathbf{T}' \mathbf{T}_0 \mathbf{r}_{0k}|) \quad \text{posons } \mathbf{r}'_k = \mathbf{T}_0 \mathbf{r}_{0k}$$

$$\frac{\partial E}{\partial u'} = \sum_{i,k} \frac{\partial}{\partial u'} F_{ik} (|\mathbf{r}_i - \mathbf{T}' \mathbf{r}'_k|)$$

$$= \sum_{i,k} \frac{dF_{ik} (|\mathbf{r}_i - \mathbf{T}' \mathbf{r}'_k|)}{d|\mathbf{r}_i - \mathbf{T}' \mathbf{r}'_k|} \frac{\partial |\mathbf{r}_i - \mathbf{T}' \mathbf{r}'_k|}{\partial u'}$$

$$\frac{\partial}{\partial u'} |\mathbf{r}_i - \mathbf{T}' \mathbf{r}'_k| = \frac{\partial}{\partial u'} \sqrt{(\mathbf{r}_i - \mathbf{T}' \mathbf{r}'_k)' (\mathbf{r}_i - \mathbf{T}' \mathbf{r}'_k)}$$

$$= \frac{1}{2|\mathbf{r}_i - \mathbf{T}' \mathbf{r}'_k|} \frac{\partial}{\partial u'} ((\mathbf{r}_i - \mathbf{T}' \mathbf{r}'_k)' (\mathbf{r}_i - \mathbf{T}' \mathbf{r}'_k))$$

$$= \frac{1}{2|\mathbf{r}_i - \mathbf{T}' \mathbf{r}'_k|} \frac{\partial}{\partial u'} (|\mathbf{r}_i|^2 - \mathbf{r}_i' \mathbf{T}' \mathbf{r}'_k - \mathbf{r}'_k' \mathbf{T}' \mathbf{r}_i + \mathbf{r}'_k' \mathbf{T}' \mathbf{T}' \mathbf{r}'_k)$$

$$\text{or } \frac{\partial}{\partial u'} |r_i|^2 = 0$$

$$-r_i' T' r_k' = -r_k' T' r_i'$$

$$\text{et } \frac{\partial}{\partial u'} (-2r_i' T' r_k') = -2r_i' \frac{\partial T'}{\partial u'} r_k' \quad \text{où } \left[\frac{\partial T'}{\partial u'} \right]_{ij} = \frac{\partial T'_{ij}}{\partial u'}$$

$$\frac{\partial}{\partial u'} (r_k' T' T' r_k') = \frac{\partial}{\partial u'} (r_k' (T')^{-1} T' r_k') = \frac{\partial}{\partial u'} |r_k'|^2 = 0$$

$$\text{donc } \frac{\partial}{\partial u'} |r_i - T' r_k'| = \frac{-1}{|r_i - T' r_k'|} r_i' \frac{\partial T'}{\partial u'} r_k'$$

Il faut maintenant définir la matrice de rotation $T'(\alpha', \beta', \gamma')$ pour calculer ses dérivées à $(0, 0, 0)$.

On ne peut choisir $T'(\alpha', \beta', \gamma') = T(\alpha', \beta', \gamma')$ car à $(0, 0, 0)$ $\nabla' F$ n'aurait que deux composantes indépendantes puisque :

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha'} = \frac{\partial F}{\partial \gamma'}$$

Cela est dû au fait que α' et γ' seraient tous deux des rotations autour de l'axe z . Il faut que T' soit le produit de trois rotations indépendantes à $(0, 0, 0)$. Un choix judicieux est:

$$T'(\alpha', \beta', \gamma') = \begin{bmatrix} \cos\gamma' & \sin\gamma' & 0 \\ -\sin\gamma' & \cos\gamma' & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\beta' & 0 & -\sin\beta' \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\beta' & 0 & \cos\beta' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\alpha' & \sin\alpha' \\ 0 & -\sin\alpha' & \cos\alpha' \end{bmatrix}$$

alors

$$\left. \frac{\partial T'}{\partial \alpha'} \right|_{0,0,0} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \quad r_i' \left[\left. \frac{\partial T'}{\partial \alpha'} \right|_{0,0,0} \right] r_k' = r_{iy}' r_{kz}' - r_{iz}' r_{ky}'$$

$$\left. \frac{\partial T'}{\partial \beta'} \right|_{0,0,0} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad r_i' \left[\left. \frac{\partial T'}{\partial \beta'} \right|_{0,0,0} \right] r_k' = r_{iz}' r_{kx}' - r_{ix}' r_{kz}'$$

$$\left. \frac{\partial T'}{\partial \gamma'} \right|_{0,0,0} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad r_i' \left[\left. \frac{\partial T'}{\partial \gamma'} \right|_{0,0,0} \right] r_k' = r_{ix}' r_{ky}' - r_{iy}' r_{kx}'$$

Nous avons maintenant $\nabla' F$ à $\alpha' = \beta' = \gamma' = 0$:

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \alpha'} \right|_{0,0,0} = - \sum_{i,k} \frac{dF_{ik}(|r_i - r_k'|)}{d|r_i - r_k'|} \frac{r_{iy}' r_{kz}' - r_{iz}' r_{ky}'}{|r_i - r_k'|}$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \beta'} \right|_{0,0,0} = - \sum_{i,k} \frac{dF_{ik}(|r_i - r_k'|)}{d|r_i - r_k'|} \frac{r_{iz}' r_{kx}' - r_{ix}' r_{kz}'}{|r_i - r_k'|}$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \gamma'} \right|_{0,0,0} = - \sum_{i,k} \frac{dF_{ik}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_k|)}{d|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_k|} \frac{r_{ix}r'_{ky} - r_{iy}r'_{kx}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_k|}$$

En utilisant la notation du produit vectoriel ces équations sont:

$$\left. \nabla' F \right|_{0,0,0} \equiv \nabla'_0 F = - \sum_{i,k} \frac{dF_{ik}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_k|)}{d|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_k|} \frac{\mathbf{r}_i \times \mathbf{r}'_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_k|}$$

Le principal avantage d'évaluer le gradient par rapport aux paramètres α' , β' , γ' est que le gradient d'un produit scalaire est un simple produit vectoriel

$$\nabla'_0 (\mathbf{u}' \cdot \mathbf{v}) = \mathbf{u} \times \mathbf{v}$$

où \mathbf{u} est une constante dans (x, y, z)

$\mathbf{v} = T\mathbf{v}'$, \mathbf{v}' est une constante dans (x', y', z') .

Même si la relation entre (x, y, z) et (x', y', z') était une matrice de rotation par rapport à trois paramètres arbitraires, on peut toujours trouver la matrice \mathbf{D} qui transformera $\nabla F = \mathbf{D} \nabla'_0 F$ où ∇F est par rapport aux paramètres arbitraires. On serait tenté d'utiliser les paramètres $(\alpha', \beta', \gamma')$ au départ au lieu des angles d'Euler (α, β, γ) , mais comme la propriété ci-haut ne s'applique qu'à $\alpha' = \beta' = \gamma' = 0$, il faut quand même calculer la matrice \mathbf{D} fonction des angles α', β', γ' où le gradient est calculé.

Pour l'ensemble (α, β, γ) utilisé, on peut calculer la matrice **D** avec l'équation 4.3:

$$\mathbf{T}' = \mathbf{T} \mathbf{T}_0^{-1}$$

$$\frac{\partial \mathbf{T}'}{\partial \alpha} = \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \alpha} \mathbf{T}_0^{-1} \quad \frac{\partial \mathbf{T}'}{\partial \beta} = \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \beta} \mathbf{T}_0^{-1} \quad \frac{\partial \mathbf{T}'}{\partial \gamma} = \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \gamma} \mathbf{T}_0^{-1} \quad (4.4)$$

Ces équations évaluées à $(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)$ (i.e. à $\alpha = \beta = \gamma = 0$) nous donneront les éléments de **D**.

$$\mathbf{T}_0^{-1} = \begin{bmatrix} (-\sin \alpha_0 \sin \gamma_0 + \cos \alpha_0 \cos \beta_0 \cos \gamma_0) & (\cos \alpha_0 \sin \gamma_0 + \sin \alpha_0 \cos \beta_0 \cos \gamma_0) & (-\sin \beta_0 \cos \gamma_0) \\ (-\sin \alpha_0 \cos \gamma_0 - \cos \alpha_0 \cos \beta_0 \sin \gamma_0) & (\cos \alpha_0 \cos \gamma_0 - \sin \alpha_0 \cos \beta_0 \sin \gamma_0) & (\sin \beta_0 \sin \gamma_0) \\ (\cos \alpha_0 \sin \beta_0) & (\sin \alpha_0 \sin \beta_0) & (\cos \beta_0) \end{bmatrix}$$

$$\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \alpha} = \begin{bmatrix} (-\cos \alpha \sin \gamma - \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma) & (-\cos \alpha \cos \gamma + \sin \alpha \cos \beta \sin \gamma) & (-\sin \alpha \sin \beta) \\ (-\sin \alpha \sin \gamma + \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma) & (-\sin \alpha \cos \gamma - \cos \alpha \cos \beta \sin \gamma) & (\cos \alpha \sin \beta) \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \beta} = \begin{bmatrix} (-\cos \alpha \sin \beta \cos \gamma) & (\cos \alpha \sin \beta \sin \gamma) & (\cos \alpha \cos \beta) \\ (-\sin \alpha \sin \beta \cos \gamma) & (\sin \alpha \sin \beta \sin \gamma) & (\sin \alpha \cos \beta) \\ (-\cos \beta \cos \gamma) & (\cos \beta \sin \gamma) & (-\sin \beta) \end{bmatrix}$$

$$\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \gamma} = \begin{bmatrix} (-\sin \alpha \cos \gamma - \cos \alpha \cos \beta \sin \gamma) & (\sin \alpha \sin \gamma - \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma) & 0 \\ (\cos \alpha \cos \gamma - \sin \alpha \cos \beta \sin \gamma) & (-\cos \alpha \sin \gamma - \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma) & 0 \\ (\sin \beta \sin \gamma) & (\sin \beta \cos \gamma) & 0 \end{bmatrix}$$

$$\left. \frac{\partial T'}{\partial u} \right|_0 = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\partial Y'}{\partial u} & -\frac{\partial \beta'}{\partial u} \\ -\frac{\partial Y'}{\partial u} & 0 & \frac{\partial \alpha'}{\partial u} \\ \frac{\partial \beta'}{\partial u} & -\frac{\partial \alpha'}{\partial u} & 0 \end{bmatrix}$$

$$u = \alpha, \beta, \gamma$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial \alpha} \right|_0 T_0^{-1} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \left. \frac{\partial T}{\partial \beta} \right|_0 T_0^{-1} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \cos \alpha_0 \\ 0 & 0 & \sin \alpha_0 \\ -\cos \alpha_0 & -\sin \alpha_0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial \gamma} \right|_0 T_0^{-1} = \begin{bmatrix} 0 & -\cos \beta_0 & \sin \alpha_0 \sin \beta_0 \\ \cos \beta_0 & 0 & -\cos \alpha_0 \sin \beta_0 \\ -\sin \alpha_0 \sin \beta_0 & -\cos \alpha_0 \sin \beta_0 & 0 \end{bmatrix}$$

De ces quatre dernières équations et de 4.4 on trouve

$$\frac{\partial \alpha'}{\partial \alpha} = 0 \quad \frac{\partial \beta'}{\partial \alpha} = 0 \quad \frac{\partial Y'}{\partial \alpha} = -1$$

$$\frac{\partial \alpha'}{\partial \beta} = \sin \alpha_0 \quad \frac{\partial \beta'}{\partial \beta} = -\cos \alpha_0 \quad \frac{\partial Y'}{\partial \beta} = 0$$

$$\frac{\partial \alpha'}{\partial \gamma} = -\cos \alpha_0 \sin \beta_0 \quad \frac{\partial \beta'}{\partial \gamma} = -\sin \alpha_0 \sin \beta_0 \quad \frac{\partial Y'}{\partial \gamma} = -\cos \beta_0$$

et

$$D = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ \sin \alpha_0 & -\cos \alpha_0 & 0 \\ -\cos \alpha_0 \sin \beta_0 & -\sin \alpha_0 \sin \beta_0 & -\cos \beta_0 \end{bmatrix}$$

Tout ce qu'il manque maintenant pour avoir $\nabla \langle V \rangle$ sont les dérivées de la forme:

$$\frac{d}{d|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_k|} \left(\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_k|} \right) = \frac{-1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_k|^2}$$

et

$$\begin{aligned} & \frac{d}{d|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_k|} \frac{\text{erf}(a^{1/2}|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_k|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_k|} \\ &= \left[-\frac{\text{erf}(a^{1/2}|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_k|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_k|^2} + 2\left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\exp(-a|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_k|^2)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_k|} \right] \end{aligned}$$

$$a = a_{ij}, a'_{kl} \text{ ou } \frac{a_{ij} a'_{kl}}{a_{ij} + a'_{kl}} \quad \frac{d}{dx} \text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-x^2) \quad .$$

En rassemblant toutes ces équations

$$\nabla \langle V \rangle = D \nabla'_0 \langle V \rangle$$

$$\nabla'_0 \langle V \rangle =$$

$$\sum_{i,j} \sum_{k,l} \frac{C_{ij} S_{ij} C'_{kl} S'_{kl}}{|\mathbf{R}_{ij} - \mathbf{R}'_{kl}|^2} \left[\frac{\text{erf}(X_{ijkl})}{|\mathbf{R}_{ij} - \mathbf{R}'_{kl}|} - \sqrt{\frac{4a_{ij}a'_{kl}}{\pi(a_{ij} + a'_{kl})}} \exp(-X_{ijkl}^2) \right] \mathbf{R}_{ij} \times \mathbf{R}'_{kl}$$

$$\begin{aligned}
& - \sum_{ij} \sum_{\beta} \frac{C_{ij} S_{ij} Z_{2\beta}}{|R_{ij} - r_{2\beta}|^2} \left[\frac{\text{erf}(X_{ij\beta})}{|R_{ij} - r_{2\beta}|} - \sqrt{\frac{4a_{ij}}{\pi}} \exp(-X_{ij\beta}^2) \right] R_{ij} \times r_{2\beta} \\
& - \sum_{k,l} \sum_{\alpha} \frac{C_{kl} S'_{kl} Z_{1\alpha}}{|r_{1\alpha} - R'_{kl}|^2} \left[\frac{\text{erf}(X'_{kl\alpha})}{|r_{1\alpha} - R'_{kl}|} - \sqrt{\frac{4a'_{kl}}{\pi}} \exp(-X'_{kl\alpha}^2) \right] r_{1\alpha} \times R'_{kl} \\
& + \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_{1\alpha} Z_{2\beta}}{|r_{1\alpha} - r_{2\beta}|^3} r_{1\alpha} \times r_{2\beta}
\end{aligned}$$

B. Méthode d'optimisation

Dans cette section nous décrivons l'algorithme utilisé pour trouver les coordonnées de l'orientation qui minimise l'énergie d'interaction moléculaire. Pour de grandes molécules, le calcul de l'énergie de perturbation, même au premier ordre, est dispendieux et il est avantageux d'utiliser des algorithmes de minimisation de fonction qui convergent rapidement en calculant l'énergie le moins souvent possible. L'algorithme de Fletcher-Powell¹⁴ a été retenu pour sa simplicité et sa compréhension bien que d'autres algorithmes aient été disponibles tels ceux de la librairie IMSL (International Mathematical and Statistical Library).

Physiquement, la méthode d'optimisation équivaut à laisser la

seconde molécule "libre" se déplacer selon la force qui agit sur elle (par l'autre molécule), jusqu'à ce qu'un point d'équilibre soit atteint.

B.1 Algorithme de Fletcher-Powell de minimisation de fonction à plusieurs variables.

Soit $F = F(\mathbf{x})$ la fonction à minimiser par rapport aux n variables de $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$. A partir d'une valeur approchée \mathbf{x}_0 du minimum, l'algorithme calcule une valeur plus rapprochée \mathbf{x}_1 de la façon suivante:

1. déterminer la direction \mathbf{s} dans laquelle on cherchera le minimum.
2. cette direction déterminée, on cherche la valeur de λ pour laquelle $F(\mathbf{x}_0 + \lambda \mathbf{s})$ est minimale. Le problème se trouve donc simplifié à la recherche d'un minimum par rapport à une seule variable λ .
3. $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_0 + \lambda \mathbf{s}$

La direction \mathbf{s} de recherche peut être $\mathbf{s} = -\nabla F(\mathbf{x}_0)$ qui est la direction où F décroît le plus rapidement. C'est la méthode du

gradient. La méthode Fletcher-Powell prend $\mathbf{s} = -\mathbf{G}\nabla F(\mathbf{x}_0)$ où la matrice \mathbf{G} contient de l'information sur la courbure de F et est calculée comme suit:

$$\mathbf{G} = \mathbf{G}' + \frac{\Delta\mathbf{x} \mathbf{x}'}{\mathbf{y}'\Delta\mathbf{x}} - \frac{(\mathbf{G}\mathbf{y})(\mathbf{G}\mathbf{y})'}{\mathbf{y}'\mathbf{G}\mathbf{y}}$$

où \mathbf{G}' = matrice \mathbf{G} de l'itération précédente initialisée à l'unité pour la première itération.

$$\Delta\mathbf{x} = \mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_0$$

$$\mathbf{y} = \nabla F(\mathbf{x}_1) - \nabla F(\mathbf{x}_0)$$

Le paramètre λ est déterminé par interpolation quadratique après que l'on ait trouvé un λ_1 tel que

$$\begin{array}{ccccc} F(\mathbf{x}_0) & > & F(\mathbf{x}_0 + \lambda_1 \mathbf{s}) & < & F(\mathbf{x}_0 + 2\lambda_1 \mathbf{s}) \\ F_0 & > & F_1 & < & F_2 \end{array}$$

Si on ne peut trouver de λ_1 satisfaisant cette expression, le minimum est en \mathbf{x}_0 .

La valeur de λ est prise au minimum de la parabole passant par les points $(0, F_0)$, (λ_1, F_1) et $(2\lambda_1, F_2)$.

$$\lambda = \frac{\lambda_1}{2} \frac{3F_0 - 4F_1 + F_2}{F_0 - 2F_1 + F_2}$$

B.2 Extrapolation exponentielle

Après avoir obtenu trois valeurs approchées successives \mathbf{x}_n , \mathbf{x}_{n+1} , \mathbf{x}_{n+2} (notées \mathbf{x}_0 , \mathbf{x}_1 , \mathbf{x}_2 par simplicité) on peut déterminer le point \mathbf{x}^* où convergent \mathbf{x}_0 , \mathbf{x}_1 et \mathbf{x}_2 en assumant que la convergence soit exponentielle, c'est-à-dire que pour chaque variable il existe des a_i , b_i , et x_i^* tels que

$$x_{0i} = x_i^* + a_i$$

$$x_{1i} = x_i^* + a_i b_i$$

$$x_{2i} = x_i^* + a_i b_i^2$$

$$\text{d'où} \quad x_i^* = \frac{x_{0i}x_{2i} - x_{1i}^2}{x_{2i} - 2x_{1i} + x_{0i}}$$

L'utilisation de $\mathbf{x} = \mathbf{x}^*$ permet d'accélérer la convergence de l'algorithme.

B.3 Tests sur la programmation

Le code source en Fortran, la documentation et le mode d'utilisation des programmes sont fournis en annexe B. Ces programmes ont été testés sur le "dimère" de CH_4 et ont fourni l'orientation relative qui est effectivement d'énergie minimale géométriquement. La densité de charges discrètes simulant chaque molécule de CH_4 a été calculée à partir de la fonction d'onde de Tait et Hall¹⁵ basée sur des orbitales gaussiennes sphériques.

C. Résultats

Dans cette section nous décrivons les résultats obtenus par le calcul d'optimisation d'énergie sur le modèle de densité charges-dipôles décrivant l'Ethchl a. Puisque cette densité est dérivée de la densité Hall et comparée à une autre densité basée sur des travaux de Antipppa et al.¹³ (appelée WKD pour Weiss, Kratky, Dunitz), décrivons d'abord ces deux dernières.

La densité Hall

$$\rho^H(\mathbf{r}) = \sum_{i,j} q_{ij}^H \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{ij})$$

$$q_{ij}^H = -C_{ij} S_{ij}$$

$$\mathbf{R}_{ij} = (a_i \mathbf{R}_i + a_j \mathbf{R}_j) / (a_i + a_j)$$

Puisque les charges Hall sont symétriques ($q_{ij}^H = q_{ji}^H$), la densité Hall est composée de 37 950 charges ponctuelles ($L_1(L_1 + 1)/2$, $L_1 = 275$). Donc la charge totale $2M_1$ est:

$$\sum_{i,j} q_{ij}^H = -339,99999878$$

$$\sum_{i,j} |q_{ij}^H| = 11895,72$$

Sans altérer la précision, on peut ne conserver que les 10 768 q_{ij}^H dont le module est supérieur à 10^{-8} . Cette légère perte de précision permet de réduire considérablement le nombre de charges. Pour les charges dont le module est supérieur à 10^{-8} nous avons:

$$\sum_{i,j} q_{ij}^H = -339,99999869$$

$$\sum_{i,j} |q_{ij}^H| = 11895,72$$

Les moments dipolaires pour $(\text{Ethchl } \underline{a})_1$ et $(\text{Ethchl } \underline{a})_2$ sont $\mathbf{p}_1 = (0,394 \quad -0,177 \quad 0,622)$ et $\mathbf{p}_2 = (0,622 \quad -0,394 \quad 0,177)$ en Åe et $|\mathbf{p}_1| = |\mathbf{p}_2| = 0,7574$ Åe.

La somme des charges directement sur les centre R_i est

$$\sum_i q_{ii}^H = -4732,5$$

et nous voyons que environ 40% de la charge absolue est déjà sur un centre et n'entraîne aucune perte de précision lorsque le modèle charges-dipôles est employé.

La densité WKD

C'est la densité utilisée par Antippa et al.¹³ Une charge ponctuelle calculée à partir de mesures expérimentales par Weiss est placée à la position du noyau calculée par Kratky et Dunitz. Un total de 26 atomes reçoivent une charge électrique non-nulle (13 positives et 13 négatives).

$$\mathbf{p}_1 = (0,021 \quad -,785 \quad 0,812) \quad \mathbf{p}_2 = (0,812 \quad -0,021 \quad 0,785) \text{ en } \text{\AA}$$

$$|\mathbf{p}_1| = |\mathbf{p}_2| = 1,1296 \text{ } \text{\AA}$$

La constante de Coulomb pour évaluer l'énergie en électrons-volts et le potentiel en volts est $k = 14,39976 \text{ V}\text{\AA}^{-1}$. Le facteur de conversion de bohr à Ångstrom utilisé est $1 \text{ bohr} = 0,52917706 \text{ Å}$.

Les tableaux 1 et 2 résument les calculs d'optimisation effectués sur les densités WKD et charges-dipôles. On remarque une différence entre le minimum de l'approximation dipôle-dipôle et le minimum de la densité complète. L'approximation dipôle-dipôle ne possède mathématiquement qu'un seul minimum alors qu'il est possible d'en obtenir plusieurs avec une densité complète. Pour la densité WKD, il existe un autre minimum local d'énergie de la densité complète, qui est plus rapproché du minimum dipôle-dipôle, aux angles $\alpha = 93$, $\beta = 168$, $\gamma = -174$ avec une énergie de $-1,082$ eV et du même côté de la molécule 1 (en-dessous). La valeur de \mathbf{p}_2 après rotation est aussi indiquée pour montrer la direction des dipôles au minimum. Au minimum dipôle-dipôle de la densité WKD, \mathbf{p}_2 est pratiquement antiparallèle à \mathbf{p}_1 et presque à la position où les deux dipôles sont au plus près. Cette configuration (dipôles antiparallèles rapprochés) minimise effectivement l'énergie d'interaction.

L'énergie indiquée dans les tableaux n'inclut pas le terme de répulsion en $(r_0/r)^{12}$. L'énergie et l'orientation de certains maxima est aussi donnée pour indiquer le domaine de variation de l'énergie en fonction de l'orientation.

L'angle θ est l'angle entre les deux plans des molécules (plans XY et Y'Z'). Il est défini par la relation $\cos\theta = -\sin\beta \cos\gamma$. Pour le modèle charges-dipôles, cet angle diffère de l'angle droit par environ

15° (74° lorsque (Ethchl \underline{a})₂ est au-dessus et 103° lorsqu'elle est au-dessous). La différence d'énergie entre les deux configurations ((Ethchl \underline{a})₂ au-dessus et au-dessous) est de 0,29 eV.

Dans les figures 6 à 10, (Ethchl \underline{a})₁ a toujours la même orientation qu'à la figure 5 et est la molécule perpendiculaire au plan de la feuille. L'enchevêtrement des molécules sur certaines figures est seulement apparent; les molécules sont toujours bien séparées.

Dans le premier minimum de la densité charges-dipôles (molécule 2 au-dessus), c'est l'interaction (Mg)₁-(O1)₂ qui prédomine. Dans le second, le lien (Mg)₁-(O1)₂ s'est déplacé vers l'atome (N3)₁. La distance la plus courte à cette configuration est la distance reliant le centre de la gaussienne du lien (C11-C6)₁ avec un hydrogène de l'atome (C10b)₂; elle est de 1,46 Å. La différence de configuration entre le minimum de la densité WKD et celui de la densité charges-dipôles est assez grande et correspond globalement à un angle de 100° et elle est due à la différence entre les deux densités utilisées.

TABLEAU 1

Distribution WKD	$\mathbf{p}_1 = (0,021 \quad -0,785 \quad 0,812) \text{ \AA}$ $\mathbf{p}_2 = (0,812 \quad -0,012 \quad 0,785) \text{ \AA}$			
	$\alpha, \beta, \gamma \text{ (deg.)}$	$\theta \text{ (deg.)}$	$\mathbf{p}_2 \text{ (\AA)}$	énergie (eV)
minimum dipôle-dipôle	-88		-0,021	
	178	92	0,789	-0,0353
	2		-0,808	
maximum dipôle-dipôle	-88		0,024	
	99	9	-0,898	0,0304
	-179		0,684	
minimum complet	76		0,033	
	19	108	1,019	-1,4184
	17		0,487	
maximum complet	112		-0,289	
	95	6	0,803	7,397
	-176		0,740	

Tableau 1. Comparaison des minima et maxima de l'approximation dipôle-dipôle et du calcul complet sur la distribution Weiss-Kratky-Dunitz.

TABLEAU 2

Distribution charges-dipôles		$\mathbf{p}_1 = (0,394 \quad -0,177 \quad 0,622) \text{ \AA e}$ $\mathbf{p}_2 = (0,622 \quad -0,394 \quad 0,177) \text{ \AA e}$		
	$\alpha, \beta, \gamma \text{ (deg.)}$	$\theta \text{ (deg.)}$	$\mathbf{p}_2 \text{ (\AA e)}$	énergie (eV)
minimum dipôle-dipôle	-24		-0,447	
	144	120	0,200	-0,0153
	32		-0,578	
maximum dipôle-dipôle	-24		0,469	
	119	42	-0,210	0,0144
	-148		0,557	
minimum complet au-dessus $r_0 = 1,2 \text{ \AA}$	138		0,485	
	20	74	-0,406	-1,2698
	-145		0,417	
minimum complet au-dessous $r_0 = 1,2 \text{ \AA}$	115		0,054	
	159	103	-0,627	-0,9776
	50		-0,422	

Tableau 2. Comparaison des minima et maxima de l'approximation dipôle-dipôle et du calcul complet sur la distribution charges-dipôles.

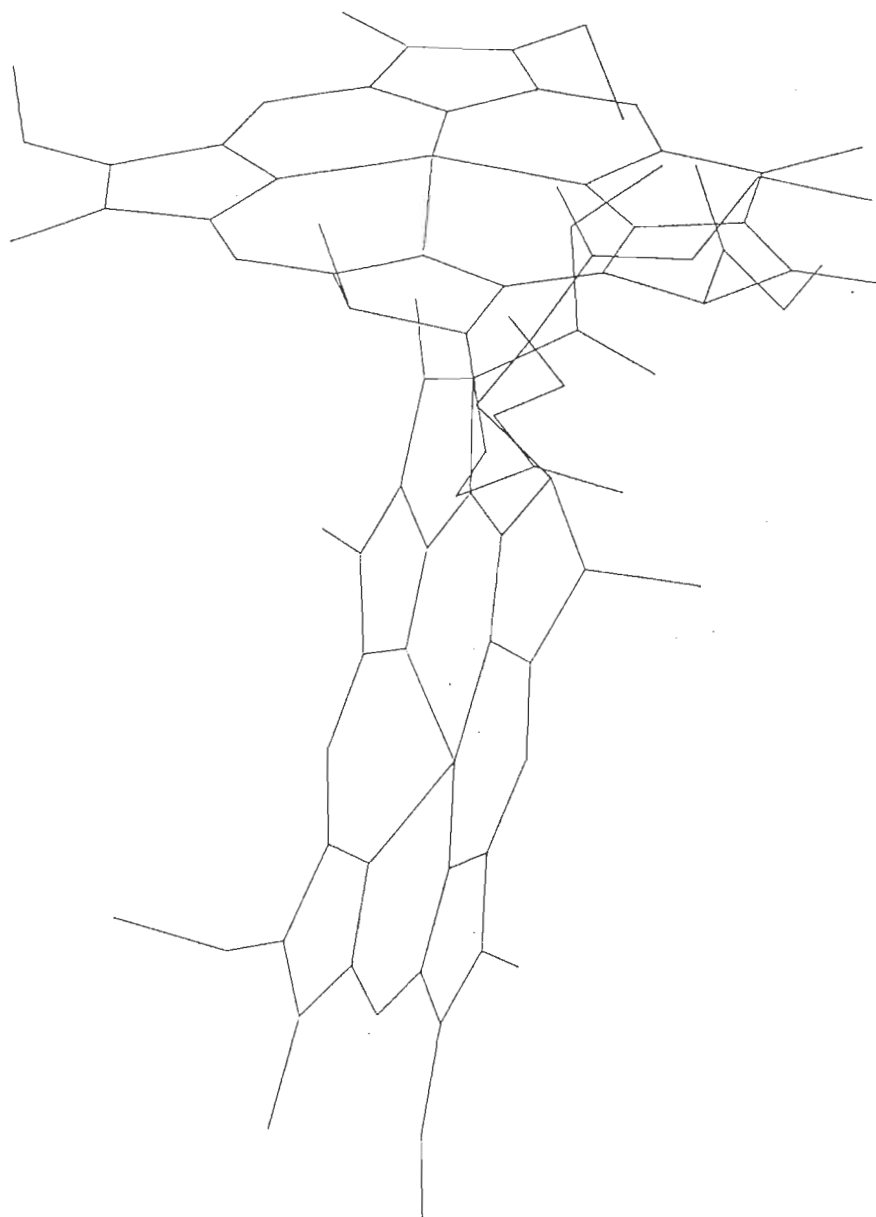


Figure 6. Le dimère à l'orientation relative du minimum de l'approximation dipôle-dipôle de la distribution Weiss-Kratky-Dunitz.

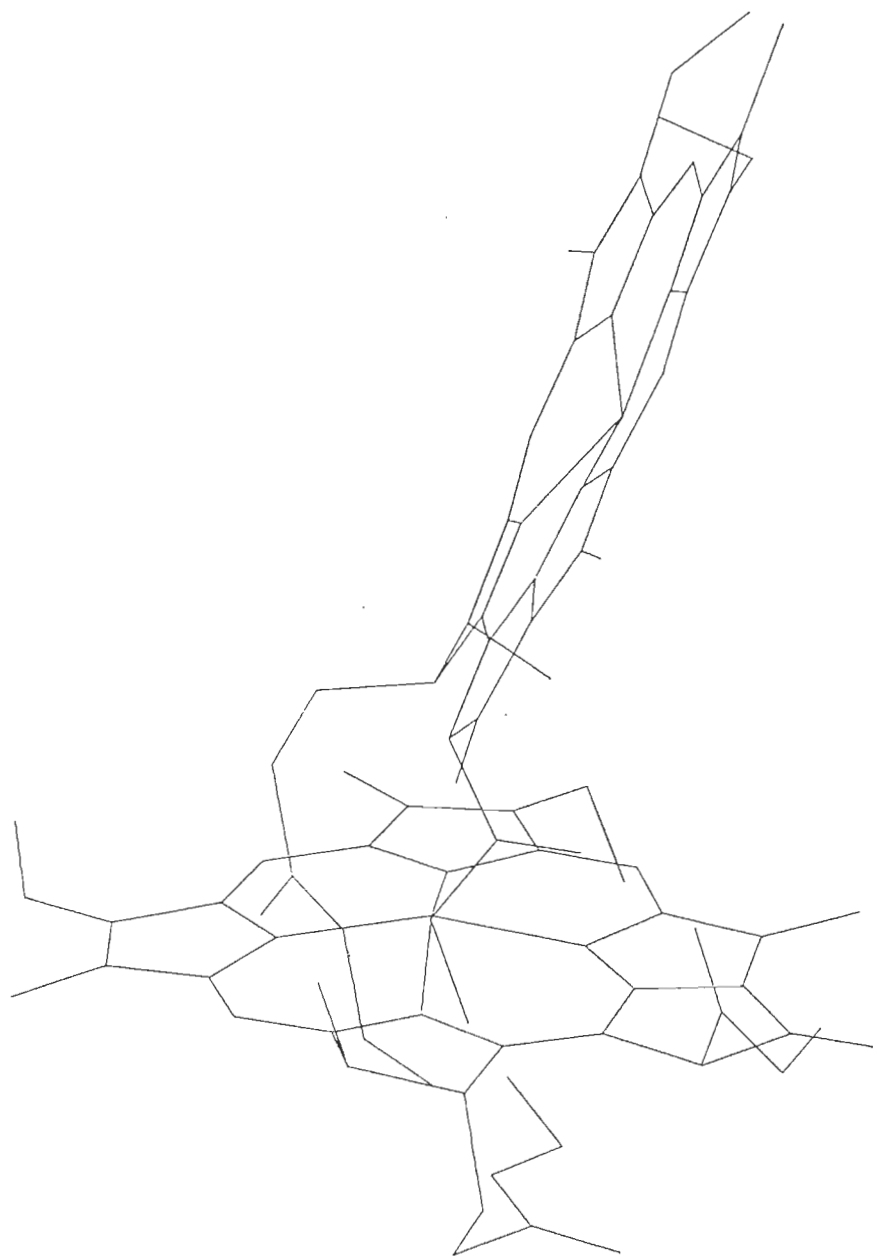


Figure 7. Le dimère à l'orientation relative du minimum du calcul complet sur la distribution Weiss-Kratky-Dunitz.

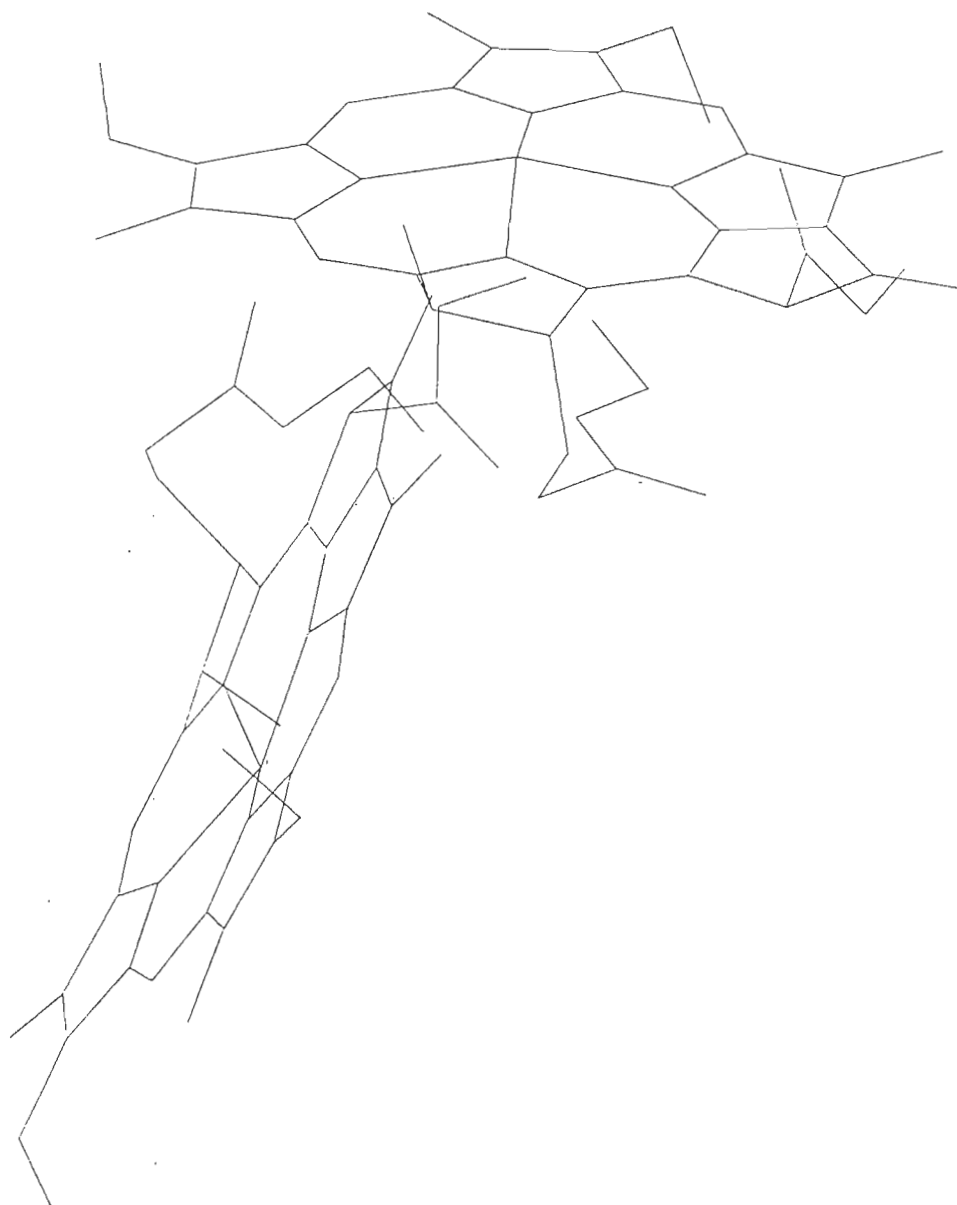


Figure 8. Le dimère à l'orientation relative du minimum de l'approximation dipôle-dipôle de la distribution charges-dipôles.

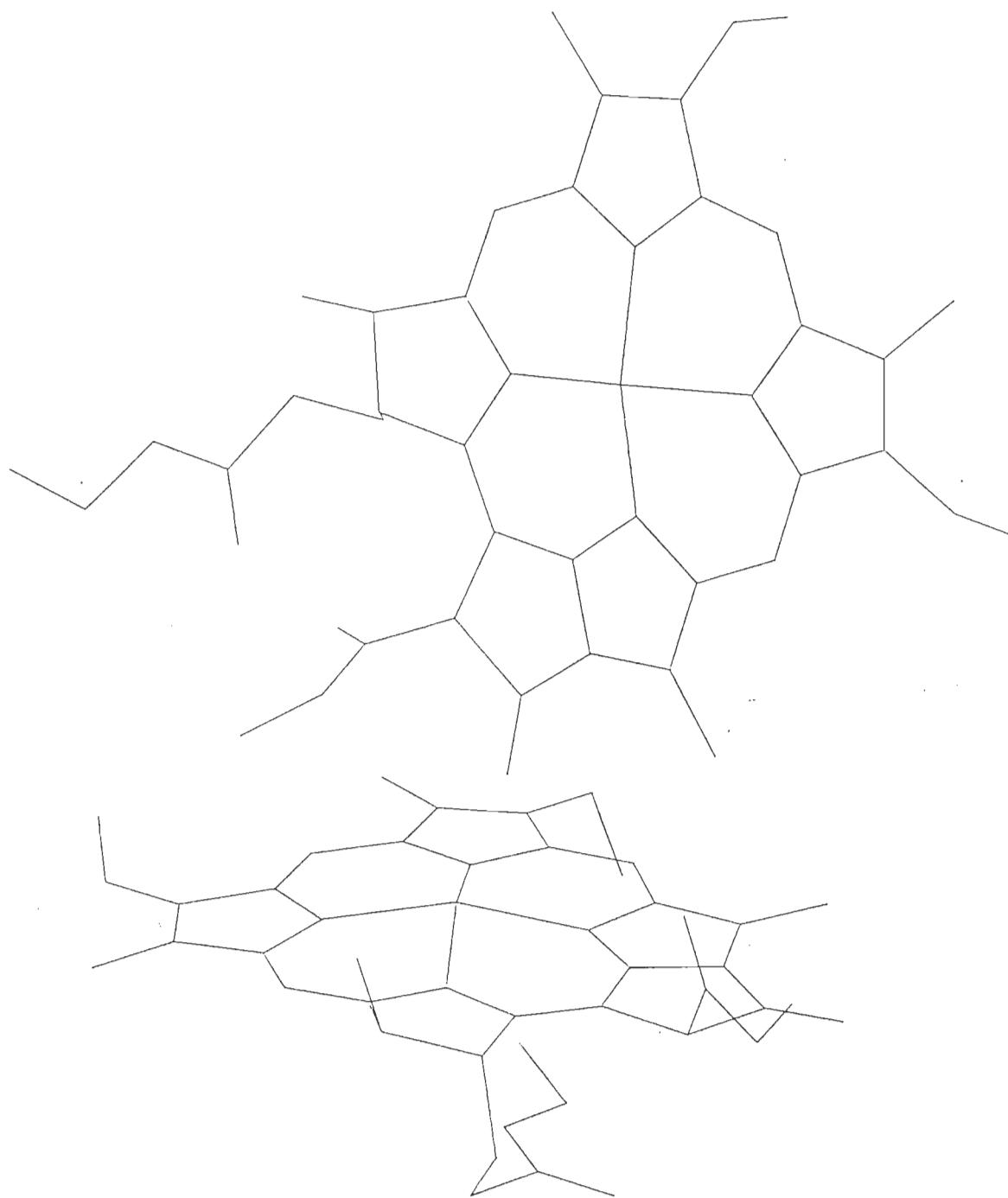


Figure 9. Le dimère à l'orientation relative du minimum du calcul complet sur la distribution charges-dipôles. (Ethchl a)₂ au-dessus.

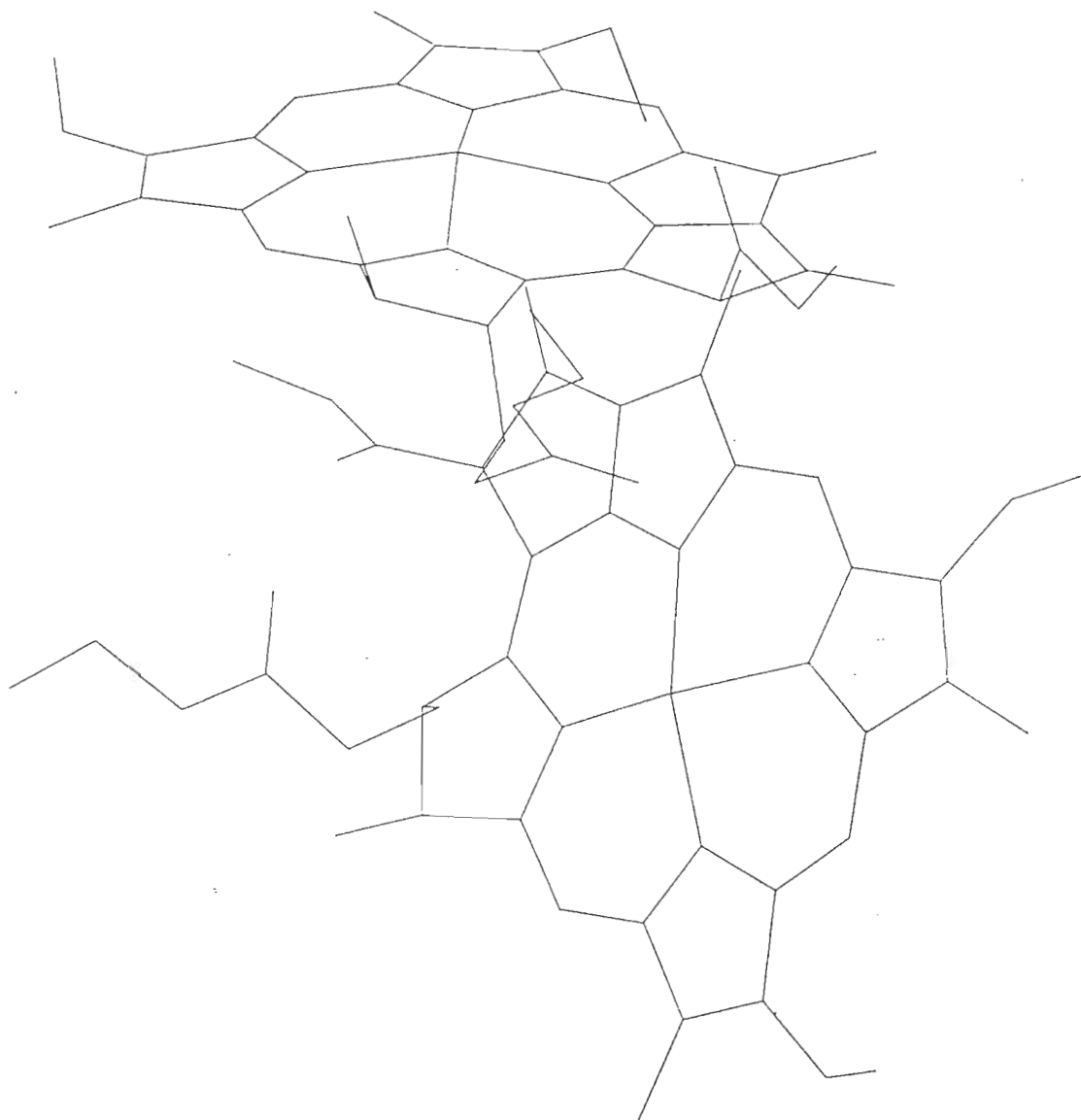


Figure 10. Le dimère à l'orientation relative du minimum du calcul complet sur la distribution charges-dipôles. (Ethchl a)₂ au-dessous.

D. Perspectives de recherche

La perspective la plus directe pour la continuation des présents calculs serait la détermination de l'orientation relative du dimère lorsque l'une ou les deux molécules sont dans un état excité. Cela ne requiert aucune modification de la théorie présentée mais seulement le calcul de la densité électronique des molécules excitées.

Toujours en restant dans le modèle de charges-dipôles, on pourra aussi déterminer l'ordre de grandeur de l'influence de la chaîne phytyl en simulant son influence électrostatique par le modèle de charges ponctuelles proposé par Amos et Yoffe¹⁶ pour des fonctions d'onde de Frost. Dans ce modèle, la base est minimale, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de coefficient linéaire ajustable $c_{ij} = \delta_{ij}$. En fait, ce modèle ne nécessite pas du tout de calcul de fonction d'onde puisqu'il consiste à poser en chaque centre \mathbf{R}_i une charge -2. En effet, pour des fonctions d'onde de Frost:

$$q_i^* = - \sum_j C_{ij} S_{ij} = -2 \quad .$$

La perspective la plus intéressante reste toutefois dans l'examen attentif des implications de l'utilisation du modèle Shipman pour l'interaction moléculaire. Cette approximation consiste à négliger premièrement le facteur de pénétration $\text{erf}(x)$ puis

deuxièmement l'intégrale de recouvrement S_{ij} et à redistribuer les charges des centres \mathbf{R}_{ij} de façon à conserver le moment dipolaire de la fonction d'onde.

On peut obtenir une densité électronique de L_1 charges ponctuelles en remplaçant la base de gaussiennes par une base de demi-deltas de Dirac obtenue de la façon suivante:

$$\delta^{\frac{1}{2}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = \lim_{a_i \rightarrow \infty} G_i(\mathbf{r})$$

$$\delta^{\frac{1}{2}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = \begin{cases} 0 & \mathbf{r} \neq \mathbf{R}_i \\ \infty & \mathbf{r} = \mathbf{R}_i \end{cases} .$$

$\delta^{\frac{1}{2}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ n'est pas une fonction delta de Dirac car

$$\int \delta^{\frac{1}{2}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) d\mathbf{r} = 0 \text{ mais son carré l'est:}$$

$$\begin{aligned} \delta^{\frac{1}{2}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \delta^{\frac{1}{2}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) &= \lim_{a_i \rightarrow \infty} G_i^2(\mathbf{r}) \\ &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \end{aligned}$$

$$\text{puisque } \int \delta^{\frac{1}{2}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \delta^{\frac{1}{2}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) d\mathbf{r} = 1 .$$

Dans ce qui suit, les limites sont calculées en remplaçant tous les a_i par λa_i et en faisant $\lambda \rightarrow \infty$.

Voici quelques autres propriétés:

$$\delta^{\frac{1}{2}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \delta^{\frac{1}{2}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = \lim_{\lambda \rightarrow \infty} G_i(\mathbf{r}) G_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$$

$$\int \delta^{\frac{1}{2}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \delta^{\frac{1}{2}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\mathbf{r} = \delta_{ij}$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} S_{ij} = \delta_{ij} \quad .$$

Nous noterons avec l'indice supérieur D les quantités évaluées dans la base demi-delta de Dirac.

$$\begin{aligned} \rho^D(\mathbf{r}) &= \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \rho(\mathbf{r}) \\ &= \lim_{\lambda \rightarrow \infty} - \sum_{i,j} C_{ij} G_i(\mathbf{r}) G_j(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{i,j} \left(- \lim_{\lambda \rightarrow \infty} C_{ij} \right) \left(\lim_{\lambda \rightarrow \infty} G_i(\mathbf{r}) G_j(\mathbf{r}) \right) \end{aligned}$$

(en un sens, les C_{ij} dépendent de λ puisqu'ils sont la solution

d'énergie minimale pour un ensemble de λa_i donné)

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{i,j} \left(- \lim_{\lambda \rightarrow \infty} C_{ij} \right) \delta^{\frac{1}{2}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \delta^{\frac{1}{2}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \\
 &= \sum_{i,j} \left(- \lim_{\lambda \rightarrow \infty} C_{ij} \right) \delta_{ij} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \\
 &= \sum_i \left(- \lim_{\lambda \rightarrow \infty} C_{ii} \right) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)
 \end{aligned}$$

Appelons

$$q_i^D = - \lim_{\lambda \rightarrow \infty} C_{ii}$$

alors

$$\rho^D(\mathbf{r}) = \sum_i q_i^D \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$$

On voit que la densité est un ensemble de L_1 charges ponctuelles q_i^D . Nous avons besoins aussi de l'intégrale du laplacien ∇^2 .

$$\int \delta^{\frac{1}{2}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \nabla^2 \delta^{\frac{1}{2}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\mathbf{r}$$

$$\begin{aligned}
 &= \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \int G_i(\mathbf{r}) \nabla^2 G_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad i \neq j \\
 &= -\infty \quad i = j
 \end{aligned}$$

Pour lever la difficulté qui survient dans l'évaluation de

$$\int \delta^{\frac{1}{2}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \nabla^2 \delta^{\frac{1}{2}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) d\mathbf{r} = -\infty$$

nous pouvons remplacer cette intégrale par

$$\int G_i(\mathbf{r}) \nabla^2 G_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -3a_i$$

ce qui revient à permettre aux fonctions de base une certaine extension spatiale sphérique en négligeant l'effet de cette extension sur les autres propriétés de la base.

La dernière perspective envisagée est celle détaillée à la section II.E.2.c sur les combinaisons linéaires de densités charges-dipôles. Elle aurait intérêt à être développée davantage et constitue le prochain pas dans l'étude de l'énergie d'interaction du dimère.

CHAPITRE V

CONCLUSION

Le modèle de densité de charges-dipôles a été développé et appliqué à l'interaction intermoléculaire dans le dimère de chlorophylle.

Il offre des perspectives intéressantes et peut être poussé plus avant et être utilisé pour obtenir une approximation des densités moléculaires et simuler leur interaction. Toutefois il ne peut faire mieux que la densité dont il est l'approximation. Des efforts doivent donc être effectués pour obtenir de meilleures densités moléculaires et pour tenir compte de l'effet sur la densité moléculaire de la présence de la seconde molécule.

Le problème majeur rencontré est dû à la nature ponctuelle du modèle. En effet, l'attraction entre charges de signes opposés a tendance à faire sortir le modèle de ses limites de validité en les faisant trop se rapprocher. Nous avons remédié à cela en incluant une énergie en $(r_0/r)^{12}$ mais il faudrait, à partir du terme d'échange ou autrement, trouver une façon plus naturelle d'introduire une répulsion entre les atomes.

REFERENCES

1. C.E. Strouse, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 71, 325 (1973).
2. H.C. Snow, R. Serlin, C.E. Strouse, J. Amer. Chem. Soc. 97, 7230 (1975).
3. D. Spangler, R. McKinney, R.E. Christoffersen, G.M. Maggiora, L.L. Shipman, Chem. Phys. Lett. 36, 427 (1975).
4. D. Spangler, G.M. Maggiora, L.L. Shipman, R.E. Christoffersen, J. Amer. Chem. Soc. 99, 7478 (1977).
5. R.E. Christoffersen, G.M. Maggiora, Chem. Phys. Lett. 3, 419 (1969).
6. R.E. Christoffersen, D. Spangler, G.G. Hall, G.M. Maggiora, J. Amer. Chem. Soc. 95, 8526 (1973).
7. M. Dupuis, J. Rys, H.F. King, J. Chem. Phys., 65, 111 (1976).
8. G.G. Hall, Chem. Phys. Lett. 20, 501 (1973).
9. L.L. Shipman, Chem. Phys. Lett. 31, 361 (1975).

10. L.L. Shipman, T.R. Janson, G.J. Ray, J.J. Katz, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 72, 2873 (1975).
11. J.D. Petke, G.M. Maggiora, L.L. Shipman, R.E. Christoffersen, Photochem. Photobiol. 30, 203 (1979).
12. J.J. Katz, J.R. Norris, L.L. Shipman, Brookhaven Symp. Biol., 28, p.16, (1976).
13. A.F. Antipka, R.M. Leblanc, M. Fragata, P. Tancrede, J.P. Dodelet, L. Pazdernik, publication en préparation.
14. R.W. Daniels, An introduction to numerical methods and optimization techniques. New York. North Holland publishing, c(1978).
15. A.D. Tait, G.G. Hall, Theoret. chim. acta. 31, 311 (1973).
16. A.T. Amos, J.A. Yoffe, Theoret. Chim. Acta. 40, 221 (1975).
17. C. Kratky, J.D. Dunitz, J. Mol. Biol. 113, 431, (1975).

ANNEXE A

NOTATION ET DEFINITIONS

φ : fonction d'onde de la première molécule contenant $2M_1$ électrons et N_1 noyaux.

χ : fonction d'onde de la deuxième molécule contenant $2M_2$ électrons et N_2 noyaux.

$M = 2M_1 + 2M_2$: nombre total d'électrons

$N = N_1 + N_2$: nombre total de noyaux

Pour le dimère d'Ethchl a

$2M_1 = 2M_2 = 340$ électrons

$N_1 = N_2 = 85$ noyaux

$\varphi = ((2M_1)!)^{-\frac{1}{2}} \det|\varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(2)\beta(2)\varphi_2(3)\alpha(3)\dots\varphi_{M_1}(2M_1)\beta(2M_1)|$

$\chi = ((2M_2)!)^{-\frac{1}{2}} \det|\chi_1(2M_1+1)\alpha(2M_1+1)\chi_1(2M_1+2)\beta(2M_1+2)\dots\chi_{M_2}(M)\beta(M)|$

$\varphi_i(j)\alpha(j)$ et $\varphi_i(j+1)\beta(j+1)$ sont deux orbitales moléculaires de spin

opposé. Elles sont une notation de $\varphi_i(r_j)\alpha(s_j)$ et $\varphi_i(r_{j+1})\beta(s_{j+1})$

\mathbf{r}_j : vecteur position de l'électron j

s_j : variable de spin de l'électron j

α, β : fonctions de spin

$\alpha(s_j) = 1$ pour $s_j = 1$; $\beta(s_j) = 0$ pour $s_j = 1$

0 pour $s_j = -1$

1 pour $s_j = -1$

φ_i, χ_i : orbitales moléculaires combinaisons linéaires d'orbitales atomiques.

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^{L_1} c_{ki} G_k(\mathbf{r})$$

$$\chi_i(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^{L_2} c'_{ki} G'_k(\mathbf{r})$$

L_1 = nombre d'orbitales atomiques de la molécule 1

L_2 = nombre d'orbitales atomiques de la molécule 2

Pour la méthode des fragments appliquée à l'Ethchl a

$L_1 = L_2 = 275$

G_k est une orbitale atomique gaussienne sphérique

$$G_k(\mathbf{r}) = \left[\frac{2a_k}{\pi} \right]^{3/4} \exp(-a_k |\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|^2)$$

a_k : exposant orbital

\mathbf{R}_k : position du centre de la gaussienne

H_1 : hamiltonien de la molécule 1

H_2 : hamiltonien de la molécule 2

E_1 : valeur propre de H_1 ; $H_1\varphi = E_1\varphi$

E_2 : valeur propre de H_2 ; $H_2\chi = E_2\chi$

$H_0 = H_1 + H_2$: hamiltonien des molécules sans interaction

ψ_0 : fonction d'onde des molécules sans interaction $\psi_0 = \varphi\chi$

E_0 : valeur propre de H_0 ; $H_0\psi_0 = E_0\psi_0$ $E_0 = E_1 + E_2$

V : potentiel d'interaction entre les molécules

$H = H_0 + V$: hamiltonien du dimère

E : valeur propre de H ; $H\psi = E\psi$

A : antisymétriseur total de tous les électrons

$\rho(\mathbf{r})$: densité de charge électrostatique de la molécule 1

$\rho'(\mathbf{r}')$: densité de charge électrostatique de la molécule 2

$h(a,b)$: opérateur à deux électrons

$$h(a,b) = \frac{1}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|} - \frac{1}{2M_2} \sum_{\beta}^{N_2} \frac{Z_{2\beta}}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_{2\beta}|} - \frac{1}{2M_1} \sum_{\alpha}^{N_1} \frac{Z_{1\alpha}}{|\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_{1\alpha}|} + \frac{1}{4M_1 M_2} \sum_{\alpha, \beta}^{N_1, N_2} \frac{Z_{1\alpha} Z_{2\beta}}{|\mathbf{r}_{1\alpha} - \mathbf{r}_{2\beta}|}$$

$Z_{1\alpha}$: charge du α ème noyau de la molécule 1

$Z_{2\beta}$: charge du β ème noyau de la molécule 2

$\mathbf{r}_{1\alpha}$: position du α ème noyau de la molécule 1

$\mathbf{r}_{2\beta}$: position du β ème noyau de la molécule 2

$\rho_s(\mathbf{r}_a, s_a) = \rho_s(a)$: densité électronique d'espace et de spin de la
molécule 1

$\rho'_s(\mathbf{r}_b, s_b) = \rho'_s(b)$: densité électronique d'espace et de spin de la
molécule 2.

ANNEXE B

LES PROGRAMMES FORTRAN ET LEUR UTILISATION

Cette annexe décrit la tâche des différents programmes utilisés pour obtenir les distributions de charges moléculaires et l'orientation relative dans le dimère. Les programmes produits pour effectuer les présents calculs peuvent se diviser en deux sections. La première section transforme les données moléculaires telles que reçues pour les conformer aux formats d'utilisation de la seconde section. Cette dernière effectue les calculs d'optimisation sur les données moléculaires pour trouver l'orientation d'énergie minimale de la distribution charges-dipôles représentant le dimère.

B.1 Section I : transformation des données

Les données moléculaires telles que reçues sur ruban magnétique pour l'Ethchl a consistent en trois fichiers dont voici la description.

FILE1:

Le premier fichier contient les charges et les positions du modèle Shipman de la molécule. Il contient 275 enregistrements (un par charge) de format (I5, 4F16.8) décrivant le numéro de séquence, la charge Shipman et ses trois coordonnées de position. Il faut noter que les charges sont positives dans ce fichier et doivent être affectées d'un signe négatif si elles sont utilisées comme charges électroniques.

FILE2:

Le deuxième fichier contient consécutivement les charges et les positions nucléaires de la molécule ainsi que les positions et les rayons orbitaux de la base de fonctions gaussiennes utilisée.

Les coordonnées nucléaires.

Le fichier est identifié par deux cartes titres. Les 85 enregistrements suivants sont les données nucléaires sur les 85 noyaux, de format (A4, F4.1, 4F10.6) contenant l'identification du noyau, sa charge nucléaire, sa position (3 coordonnées) et le poids atomique (inutilisé).

La base de gaussienne.

Suivent dans le fichier FILE2 275 enregistrements décrivant la base de gaussiennes, de format (F10.7, 4F10.6, 2X, 2A6, I3) et contenant le rayon orbital, la position (3 coordonnées), un champ F10.6 inutilisé, l'identification de l'orbitale et un dernier champ I3 inutilisé. Les 203 premières orbitales sont de type-s et les 72 suivantes sont les 36 paires de gaussiennes formant les orbitales de type-p. Pour les orbitales de type-s

$$g_s = \left[\frac{2}{\pi \rho^2} \right]^{3/4} \exp \left(-\frac{|\mathbf{r}|^2}{\rho^2} \right) \quad (\text{B.1})$$

et pour celles de type-p

$$g_p = N_p \left[\frac{2}{\pi \rho^2} \right]^{3/4} \left[\exp \left(-\frac{|\mathbf{r}_+|^2}{\rho^2} \right) - \exp \left(-\frac{|\mathbf{r}_-|^2}{\rho^2} \right) \right] \quad (\text{B.2})$$

où \mathbf{r} est la position du centre d'une orbitale s

\mathbf{r}_+ et \mathbf{r}_- sont les positions des deux centres d'une orbitale p

N_p est un coefficient de normalisation

ρ est le rayon orbital. Notons que c'est l'exposant orbital

$a = \rho^{-2}$ qui est utilisé dans ce travail.

FILE3:

Le troisième fichier contient les coefficients des orbitales moléculaires. L'ordre de la base est le même que dans le fichier FILE2. Le format est (5D16.8). Il y a 178 orbitales moléculaires dans ce fichier, dont 170 orbitales occupées plus les 8 orbitales inoccupées de plus basse énergie.

Exemple de lecture:

```

      DIMENSION C(239,178)
      DO 10 I=1,78
10    READ (1,100) (C(J,I), J=1,239)
100  FORMAT (5D16.8)

```

La première section de programmes doit transformer les données de FILE1 , FILE2 et FILE3 telles que décrites pour les rendre conformes au format d'utilisation (appelé format standard) de la seconde section. Ce format standard est, pour un fichier contenant un ensemble de charges-dipôles:

- a) deux cartes titres.
- b) N et M le nombre de charges seules et de charges-dipôles de format 215.
- c) la charge et les coordonnées de chaque charge seule, donc N enregistrements de format (4F14.6, 2X, A4). Le dernier champ peut contenir une description optionnelle de la

charge.

- d) la charge, les coordonnées et le dipôle de chaque charge-dipôle, donc M enregistrements de format (7F14.6, 2X, A4). Le dernier champ peut contenir une description optionnelle de la charge-dipôle.

Si le fichier contient deux molécules, a) b) c) et d) sont inclus pour la seconde molécule.

Les transformations à effectuer sont:

- des translations, des rotations et des changements d'axe pour amener $(\text{Ethchl } \underline{a})_1$ et $(\text{Ethchl } \underline{a})_2$ en position dans les systèmes de coordonnées (x, y, z) et (x', y', z') .
- des changements d'unités car les données reçues sont en unités atomiques de charge (e) et de longueur (bohr) tandis que celles utilisées sont la charge électronique (e) et l'Ångstrom (Å) pour la longueur.
- des changements de format.

B.1.a Le programme TAPEDIM

Ce programme crée le fichier standard ETHCHLA contenant les charges et positions nucléaires et électroniques (Shipman) telles que reçues, sans autre transformation.

fichiers intrants : FILE1 , FILE2
 fichier produit : ETHCHLA
 temps d'exécution : 1,753 seconde

B.1.b Le programme TRANSF2

Ce programme transforme les coordonnées telles que reçues de la molécule (fichier ETHCHLA) pour placer (Ethchl \underline{a})₁ dans le système (x, y, z) et (Ethchl \underline{a})₂ dans le système (x', y', z').

Il calcule premièrement la translation pour amener Mg en (0,0,0). Cette translation est de (2,376 -1,928 -0,282) Å. La translation et la conversion en Ångstrom sont ensuite effectuées sur tout l'ensemble de charges.

Le système de coordonnées utilisé pour les données reçues étant gauche, il faut faire un changement d'axe pour rendre le système droit puisque (x, y, z) et (x', y', z') sont droits. Le changement d'axe est $x \leftarrow -y$ et $y \leftarrow -x$.

Le programme calcule ensuite la rotation pour amener (Ethchl \underline{a})₁ en position. Les coordonnées nucléaires étant de sources différentes que celles utilisées par Antippa et al.¹³ dans le calcul

dipôle-dipôle, il nous est impossible de trouver une rotation où il y aura coïncidence exacte entre les noyaux des deux sources. Il faut donc déterminer un "critère de coïncidence" qui nous permettra de comparer les résultats des calculs effectués sur des coordonnées de sources différentes. Le critère retenu est que la somme des distances respectives entre les quatre atomes d'azote de chaque source doit être minimale, avec la contrainte $O_{1x} = 0$.

Le programme fait donc la minimisation de l'expression

$$\sum_{i=1}^4 |R_{NiKD} - T(\alpha, \beta, \gamma) R_{NiS}|^2 + \text{fac} |(T(\alpha, \beta, \gamma) R_{O1})_x|$$

Cette expression est calculée par la fonction SOMDIST

R_{NiKD} : position du ième atome d'azote source Kratky et
Dunitz¹⁷

R_{NiS} : position du ième atome d'azote source Strouse^{1,2}

R_{O1} : position de l'atome O1

$T(\alpha, \beta, \gamma)$: matrice de rotation

fac : facteur de contrainte

L'orientation de coïncidence retenue ayant une légère dépendance par rapport à l'orientation de départ (celle où commence la recherche du minimum) et au facteur de contrainte, il importe de

spécifier quelles valeurs ont été utilisées pour produire les fichiers de positions. Une première optimisation est effectuée à partir de l'orientation initiale (0,0,0) et avec une contrainte nulle ($\text{fac} = 0$) et donne l'orientation $(-75,40^\circ \quad 3,27^\circ \quad 78,15^\circ)$. À cette orientation la somme des distances est $5,187 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ et la coordonnée x de l'atome d'oxygène est $-8,431 \times 10^{-3} \text{ \AA}$. Une seconde optimisation est effectuée à partir de cette orientation avec la contrainte $\text{fac} = 10^6$. On obtient l'orientation qui sera retenue $\alpha = -75,46^\circ$, $\beta = 3,27^\circ$, $\gamma = 78,15^\circ$. À cette orientation, la somme des distances est $5,480 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ et $O_{1x} = -3 \times 10^{-8} \text{ \AA}$.

Le programme applique cette rotation sur chaque charge pour produire le fichier CHL1CSO (pour (EthCHL a)₁ Charges Shipman positions Optimisées).

Il produit ensuite le fichier CHL2CSO à partir des données de CHL1CSO par les changements d'axe et les translations appropriées:

$$x' = z + 0,43$$

$$y' = -x$$

$$z' = -y + 8,47$$

Il reste à ajouter les titres à CHL1CSO et CHL2CSO pour avoir des fichiers standards.

fichiers intrants : ETHCHLA
 fichiers produits : CHL1CSO , CHL2CSO
 temps d'exécution : 80,997 secondes

Pour calculer les charges Hall

$$q_{ij}^H = -C_{ij} S_{ij} \quad (B.3)$$

il nous faut d'abord

$$C_{ij} = 2 \sum_k C_{ik} C_{jk} \quad (B.4)$$

$$\text{et } S_{ij} = \left[\frac{4 a_i a_j}{(a_i + a_j)^2} \right]^{3/4} \exp \left(\frac{-a_i a_j |R_i - R_j|^2}{a_i + a_j} \right) \quad (B.5)$$

Ces calculs sont effectués par les programmes suivants.

B.1.c Le programme SIJ

Le programme SIJ produit le fichier SIJ des coefficients S_{ij} à partir des paramètres orbitaux de FILE2. Cette matrice de

coefficients étant symétrique, ($S_{ij} = S_{ji}$), il convient de ne conserver que la moitié de la matrice. La lème ligne est donc écrite comme suit dans le fichier SIJ:

```
WRITE (2) (S(J), J=1,I)
```

Pour des valeurs trop négatives de l'exposant dans l'expression B.5 S_{ij} se trouve à être numériquement nul. Pour la fonction d'onde d'Ethchl a considérée, 557 S_{ij} sont numériquement nuls sur les 37950 calculés (ce nombre dépend de la machine et du compilateur utilisé).

fichier intrant	: FILE2
fichier produit	: SIJ
temps d'exécution	: 9,813 secondes

B.1.d Le programme EXPANS

Dans le fichier FILE3 chaque orbitale est décrite par les 239 coefficients des fonctions de base. Sur ces fonctions de base, 203 sont de type-s (gaussiennes simples, équation B.1) et 36 sont de type-p (gaussiennes doubles, équation B.2). Il est cependant plus pratique de travailler seulement avec des gaussiennes simples (la théorie de la section II.D est développée avec des gaussiennes simples). Nous devons faire l'expansion de chaque coefficient de gaussienne

double en deux coefficients de gaussiennes simples. Si une gaussienne double est exprimée par $g_p = N_p(g_1 - g_2)$ (où $N_p = (2 - 2S_{12})^{-1/2}$ est un coefficient de normalisation et S_{12} est l'intégrale de recouvrement $\int g_1 g_2 d\tau$) et possède un coefficient c_p alors les deux coefficients de gaussiennes simples seront:

$$c_1 = N_p c_p$$

$$c_2 = -N_p c_p$$

Le programme EXPANS fait donc l'expansion des 36 coefficients des gaussiennes doubles en 72 coefficients de gaussiennes simples pour un total de 275 gaussiennes simples.

fichiers Intrants	: FILE3, SIJ
fichier produit	: FILE3E
temps d'exécution	: 18,024 secondes

B.1.e Le programme CIJ

Ce programme calcule les coefficients C_{ij} selon l'expression

$$C_{ij} = 2 \sum_k C_{ik} C_{jk} \quad (B.4)$$

à partir des c_{ij} du fichier FILE3E. Etant donné l'impossibilité pour le programme de contenir les $170 \times 275 = 46\,750$ coefficients c_{ij} en mémoire, celui-ci procède en 17 tranches de 10, créant 17 fichiers temporaires pour ensuite les additionner en fin d'exécution. La matrice de C_{ij} est symétrique et est écrite sur fichier de la même façon que les S_{ij} .

fichier intrant	: FILE3E
fichier produit	: CIJ
temps d'exécution	: 82,394 secondes

B.1.f Le programme HALSHIP

Ce programme produit le fichier des charges et des positions du modèle Hall de l'Ethchl a selon les équations:

$$q_{ij}^H = -C_{ij} S_{ij} \quad \text{et} \quad R_{ij} = \frac{a_i R_i + a_j R_j}{a_i + a_j}$$

Puisque $q_{ij}^H = q_{ji}^H$ et $R_{ij} = R_{ji}$ on conservera plutôt, comme

distribution:

$$q_{11}^H = -C_{11}$$

$$q_{1j}^H = -2C_{1j}S_{1j} \quad , \quad j < 1.$$

Accessoirement, le programme recalcule aussi les charges Shipman (bien qu'elles soient fournies dans FILE1). L'identité entre les charges Shipman reçues et celles calculées nous assure du bon fonctionnement des programmes décrits jusqu'à présent.

Le programme va puiser les données dans les fichiers suivants:

- les C_{ij} dans le fichier CIJ
- les S_{ij} dans le fichier SIJ
- les R_i dans le fichier CHL1CS0
- les a_i dans le fichier FILE2
- les charges Shipman dans le fichier FILE1

Le fichier produit est HALL et contient pour chacune des 37 950 charges q_{ij}^H , la charge, la position et le coefficient orbital $a_{ij} = a_i + a_j$, utile si l'on veut calculer le potentiel électrostatique exact de la fonction d'onde. Le programme produit aussi des statistiques sur la répartition des charges selon leur amplitude (voir la discussion de la section IV.C), ainsi que le fichier SHIP permettant une comparaison

visuelle des charges Shipman reçues et celles calculées.

fichiers intrants : CIJ, SIJ, CHL1CS0, FILE1, FILE2
 fichiers produits : HALL, SHIP
 statistiques au terminal
 temps d'exécution : 35,337 secondes

B.1.g Le programme EXCIT

Le programme EXCIT calcule les charges Shipman de l'Ethchl a avec excitation de paires d'électrons selon la théorie de la section II.E.3. Puisqu'on possède les coefficients des huit orbitales inoccupées de plus basse énergie, on peut exciter jusqu'à huit paires d'électrons.

L'utilisateur doit fournir:

- le nom d'un fichier standard contenant les charges Shipman de l'état fondamental
- le titre et la description du fichier standard à produire
- le nombre de paires à exciter (maximum 8)
- les orbitales à vider (numérotées de 1 à 170)
- les orbitales à remplir (numérotées de 171 à 178)

Le programme lit ensuite les coefficients c_{ij} requis dans le

fichier FILE3E et les coefficients orbitaux dans FILE2. Les coefficients S_{ij} sont lus dans le fichier SIJ.

Le programme calcule les changements de charge Δq_i provoqués par les excitations et les soustrait des charges Shipman qui sont dans le fichier de l'état fondamental de la molécule. Les charges excitées sont donc calculées de la façon suivante:

$$q_i^* = q_i - \Delta q_i$$

q_i : charge Shipman de l'état fondamental

$$\Delta q_i = \sum_j 2\Delta C_{ij} S_{ij} \frac{a_i}{a_i + a_j}$$

$$\Delta C_{ij} = 2 \sum_k^{\text{remplies}} c_{ik} c_{jk} - 2 \sum_k^{\text{vidées}} c_{ik} c_{jk}$$

B.2 Section II: optimisation de l'énergie

Cette section de programmes fait l'optimisation de l'énergie électrostatique entre deux molécules selon la théorie développée au

chapitre II.

B.2.a Le programme ENDIMCD

Ce programme s'occupe de lire les données du fichier standard contenant les distributions de charges-dipôles des deux molécules sur lesquelles on désire faire un calcul d'optimisation. Les distributions de charges-dipôles peuvent représenter deux molécules quelconques et différentes.

Ensuite, le programme demande à l'utilisateur les différents paramètres lui indiquant comment effectuer l'optimisation:

Routines d'optimisation

Premièrement, quatre routines de minimisation de fonction sont offertes: SDOPT, FPOPT, FPOPTX et ZXMIN. FPOPTX est celle qui a été utilisée et elle est décrite dans la section IV.B. SDOPT et FPOPT sont de légères variantes de FPOPTX. ZXMIN est la routine de minimisation de fonction de la librairie IMSL.

Valeurs initiales

L'utilisateur doit fournir une valeur approchée α_0 , β_0 , γ_0 du

minimum où le programme devra entamer sa recherche.

Rayon d'approche

C'est la valeur r_0 désirée dans la répulsion $(r_0/r)^{12}$.

Maximum d'itération

La recherche itérative du minimum s'arrête lorsque le minimum est trouvé ou lorsque le nombre d'itération spécifié par l'utilisateur est atteint.

Impression des itérations

L'utilisateur peut s'il le désire faire imprimer l'orientation et l'énergie à chaque itération du processus de minimisation.

Reprise-fin

Après l'impression des résultats, l'utilisateur peut reprendre la recherche du minimum si la convergence n'est pas satisfaisante ou pour changer de routine d'optimisation et de valeurs initiales.

B.2.b La fonction ENERCD(X)

La fonction ENERCD(X) calcule l'énergie électrostatique entre les deux distributions de charges-dipôles à l'orientation fournie par l'argument X de dimension 3 représentant α , β , γ .

B.2.c La sous-routine FPOPTX(FNCT,N,X,E0,ITMAX,IMP)

FPOPTX est la sous-routine de minimisation de fonctions à plusieurs variables. Elle fonctionne selon l'algorithme décrit dans la section IV.B.1. Ses arguments sont:

FNCT : est le nom de la fonction à minimiser. Cette fonction doit avoir comme seul argument ses variables dépendantes (c'est-à-dire que son appel se fait par FNCT(X)). Dans le cas présent, la fonction à minimiser est ENERCD.

N : nombre de variables dépendantes de la fonction. FPOPTX est conçue pour un maximum de 10 variables. Ici $N=3$ puisque ENERCD dépend de α , β , γ .

X : vecteur des variables dont dépend la fonction. Ici $X(1) = \alpha$, $X(2) = \beta$, $X(3) = \gamma$.

- EO : valeur du minimum lorsque celui-ci est trouvé ou de la valeur de la fonction à la dernière itération si le maximum d'itération est atteint.
- ITMAX : à l'appel de la sous-routine FPOPTX, ITMAX doit contenir le nombre maximum d'itération à effectuer avant d'abandonner la recherche du minimum. Après l'exécution, ITMAX contient le nombre d'itérations effectuées.
- IMP : ce paramètre doit être 1 si l'on désire l'impression de chaque itération et 0 autrement.

B.2.d La sous-routine XTRAPOL(XEXT,M,ISUC)

Selon la méthode décrite à la section IV.B.2, XTRAPOL calcule la limite de convergence de trois itérations successives. Ses arguments sont:

- XEXT : doit contenir à l'appel, les trois points d'itérations successives. S'il y a convergence, il contient à la sortie:
 $XEXT(1,1) = a_1$, $XEXT(1,2) = b_1$, $XEXT(1,3) = \text{point limite de convergence} = c_1$ (ce sont les a_1 , b_1 et c_1 de la section IV.B.2).
- M : nombre de variables.
- ISUC : 0 s'il n'y a pas convergence,

1 s'il y a convergence.

B.3 Le code source des programmes Fortran

Cette dernière section de l'annexe B comprend le code source des programmes Fortran décrits précédemment dans l'annexe. Les programmes ont été écrits pour le compilateur Fortran Version 5 de Control Data Corporation et exécutés sur un Cyber 175 de l'Université du Québec à Trois-Rivières avec un système d'exploitation NOS 2.2.

```

C
C   TAPEDIM   VERSION DU 87/01/16   OPERATIONNELLE
C   CONVERTIT LE FORMAT DES CHARGES SHIPMAN DE ETHCHL A
C
C   PROGRAM TAPEDIM
C   CHARACTER*4 L
C
C   OUVERTURE ET POSITIONNEMENT DES FICHIERS
C   OPEN (1,FILE='FILE1')
C   REWIND (1)
C   OPEN (2,FILE='FILE2')
C   REWIND (2)
C   OPEN (3,FILE='ETHCHLA')
C   REWIND (3)
C
C   ECRIT LE TITRE ET LE NOMBRE DE CHARGES SUR ETHCHLA
C   WRITE (3,10)
10  FORMAT ('ETHCHLA',/, 'ETHCHLA ETHCHL A CHARGES SHIPMAN,
C   +   TELLES QUE RECUES*DIMCAT*')
C
C   WRITE (3,15) 85,275
15  FORMAT (2I5)
C
C   SAUTE L'EN-TETE SUR FILE2
C   READ (2,'(/)')
C
C   LIT LES DONNEES NUCLEAIRES SUR FILE2 ET
C   LES ECRIT SUR ETHCHLA
C   DO 30 I=1,85
C   READ (2,20) L,C,X,Y,Z
20  FORMAT (A4,F4.1,3F10.6)
C   WRITE (3,25) C,X,Y,Z,L
25  FORMAT (4F14.8,2X,A4)
30  CONTINUE
C
C   LIT LES DONNEES ELECTRONIQUES SUR FILE1 ET LES
C   ECRIT SUR ETHCHLA

```



```
      DO 50 I=1,275
      READ (1,35) C,X,Y,Z
35    FORMAT (5X,4F16.8)
      C=-C
      WRITE (3,25) C,X,Y,Z
50    CONTINUE
C
      REWIND (1)
      CLOSE (1)
      REWIND (2)
      CLOSE (2)
      REWIND (3)
      CLOSE (3)
      END
```

```

C
C   TRANSF2  VERSION DU 87/05/12  OPERATIONNELLE
C   TRANSF2 TRANSFORME LES POSITIONS D'ETHCHLA TELLES QUE
C   RECUES DANS LES SYSTEMES DE COORDONNEES PRIME ET
C   NON PRIME DE ANTIPPA
C
C   PROGRAM TRANSF2
C   DIMENSION QNE(400),RNE(400,3),RRNE(400,3)
C   DIMENSION XYZ(3),AN(3),ROT(3,3)
C   COMMON /AZOX/ RAZOX(5,3),RAZOX2(5,3),FAC
C   EXTERNAL SOMDIST
C
C   BOHR : FACTEUR DE CONVERSION DE BOHR A ANGSTROM
C   BOHR=.52917706
C
C   10 FORMAT (2I5)
C   20 FORMAT (4F14.8)
C
C   LIT LE NOMBRE DE NOYAUX ET D'ELECTRONS
C   OPEN (1,FILE='ETHCHLA')
C   REWIND (1)
C   READ (1,10) N1,M1
C   NT=N1+M1
C   LIT LA CHARGE ET LA POSITION DE CHAQUE CHARGE
C   READ (1,20) (QNE(I),(RNE(I,J),J=1,3),I=1,NT)
C
C   REWIND (1)
C   CLOSE (1)
C
C   CALCULE LA TRANSLATION POUR AMENER MG EN 0,0,0
C   DO 30 I=1,3
C   30 XYZ(I)=-RNE(4,I)*BOHR
C   WRITE (*,35) XYZ
C   35 FORMAT (' TRANSLATION : ',3F14.8,' ANGSTROM')
C
C   DO 50 I=1,NT
C   FAIT LA CONVERSION ET LA TRANSLATION
C   DO 40 J=1,3

```

```

40 RNE(I,J)=RNE(I,J)*BOHR+XYZ(J)
C   FAIT LE CHANGEMENT D'AXES
      X=RNE(I,1)
      RNE(I,1)=-RNE(I,2)
50 RNE(I,2)=-X
C
C   TRANSFERE LES COORDONNEES DES AZOTES POUR LA
C   SOUS-ROUTINE SOMDIST
      DO 70 J=1,3
      DO 60 I=1,4
60 RAZOX(I,J)=RNE(I+9,J)
70 RAZOX(5,J)=RNE(5,J)
C
C   OPTIMISATION DES DISTANCES
80 CONTINUE
      PRINT *, 'ORIENTATION ',
      READ (*,*,END=90) AN
      PRINT *, 'FACTEUR ',
      READ (*,*) FAC
      ITMAX=10000
      CALL SDOPT(SOMDIST,3,AN,DMIN,ITMAX,0)
      PRINT 82,AN
      PRINT 84,((RAZOX2(I,J),J=1,3),I=1,5)
      FAC=0.
      PRINT 86,SOMDIST(AN)
82 FORMAT (/ ' ORIENTATION ',3F14.8,/, ' POSITIONS')
84 FORMAT (3F14.8)
86 FORMAT ( ' SOMME DES DISTANCES ',F14.8,/)
      GO TO 80
90 CONTINUE
C
C   FAIT LA ROTATION
C
C   EVALUE LES SINUS ET COSINUS

      COSA=COS(AN(1))
      COSB=COS(AN(2))
      COSC=COS(AN(3))

```

```

SINA=SIN(AN(1))
SINB=SIN(AN(2))
SINC=SIN(AN(3))

C
C   TROUVE LA MATRICE DE ROTATION ROT QUI EST LE PRODUIT D'UNE
C   ROTATION DE AN(1) RAD AUTOUR DE L'AXE Z   SUIVIE D'UNE
C   ROTATION DE AN(2) RAD AUTOUR DE L'AXE Y'  SUIVIE D'UNE
C   ROTATION DE AN(3) RAD AUTOUR DE L'AXE Z''
C
ROT(1,1)=-SINA*SINC+COA*COSB*COSC
ROT(1,2)=-SINA*COSC-COA*COSB*SINC
ROT(1,3)= COA*SINB
ROT(2,1)= COA*SINC+SINA*COSB*COSC
ROT(2,2)= COA*COSC-SINA*COSB*SINC
ROT(2,3)= SINA*SINB
ROT(3,1)=-SINB*COSC
ROT(3,2)= SINB*SINC
ROT(3,3)= COSB

C
C   FAIT LA ROTATION SUR CHAQUE CHARGE
DO 95 J=1,3
DO 95 I=1,NT
95 RRNE(I,J)=ROT(J,1)*RNE(I,1)+ROT(J,2)*RNE(I,2)+ROT(J,3)*RNE(I,3)

C
C   MET SUR FICHER LA MOLECULE 1
OPEN (1,FILE='CHL1CSO')
REWIND (1)
WRITE (1,10) N1,M1
WRITE (1,20) (QNE(I),(RRNE(I,J),J=1,3),I=1,NT)
REWIND (1)
CLOSE (1)

C
C   PLACE ET MET SUR FICHER LA MOLECULE 2
OPEN (1,FILE='CHL2CSO')
REWIND (1)
WRITE (1,10) N1,M1
DO 100 I=1,NT
X=RRNE(I,3)+.43

```

```

      Y=-RRNE(I,1)
      Z=-RRNE(I,2)+8.47
100 WRITE (1,20) QNE(I),X,Y,Z
      REWIND (1)
      CLOSE (1)

```

C

C

```

      END

```

C

C

```

      FUNCTION SOMDIST (XA)
      DIMENSION XA(3),RN1(5,3),ROT(3,3)
      COMMON /AZOX/ RN2(5,3),RRN2(5,3),FAC
      DATA RN1/.70850114,-1.94391419,-.75651201,1.99968778,0.0,
+ -1.89810541,-.68583937,1.84174091,.76875081,6.42571163,
+ -.37,-.336,-.396,-.414,-.653/
      SOMDIST=0.0

```

C

```

      EVALUE LES SINUS ET COSINUS

```

```

      COSA=COS(XA(1))

```

```

      COSB=COS(XA(2))

```

```

      COSC=COS(XA(3))

```

```

      SINA=SIN(XA(1))

```

```

      SINB=SIN(XA(2))

```

```

      SINC=SIN(XA(3))

```

C

```

      ROT(1,1)=-SINA*SINC+COSA*COSB*COSC

```

```

      ROT(1,2)=-SINA*COSC-COSA*COSB*SINC

```

```

      ROT(1,3)= COSA*SINB

```

```

      ROT(2,1)= COSA*SINC+SINA*COSB*COSC

```

```

      ROT(2,2)= COSA*COSC-SINA*COSB*SINC

```

```

      ROT(2,3)= SINA*SINB

```

```

      ROT(3,1)=-SINB*COSC

```

```

      ROT(3,2)= SINB*SINC

```

```

      ROT(3,3)= COSB

```

C

```

      DO 20 J=1,3

```

```

      DO 20 I=1,5

```

```

20  RRN2(I,J)=ROT(J,1)*RN2(I,1)+ROT(J,2)*RN2(I,2)+ROT(J,3)*RN2(I,3)

```

C

```
      DO 30 I=1,4  
      DO 30 J=1,3  
      SOMDIST=SOMDIST+(RN1(I,J)-RRN2(I,J))**2  
30  CONTINUE  
      SOMDIST=SOMDIST+FAC*ABS(RRN2(5,1))  
      RETURN  
      END
```

```

C
C      SIJ      VERSION DU 86/07/06  OPERATIONNELLE NON COMPILEE
C      SIJ CALCULE LES INTEGRALES DE RECOUVREMENT DE ETHCHLA
C
      PROGRAM SIJ
      DIMENSION R(3,275),A(275),S(275)
      P75=.75
C
C      INHIBE L'IMPRESSION DE L'ERREUR 115
      CALL ERR(115)
C
C      OUVERTURE ET POSITIONNEMENT DU FICHIER FILE2
      OPEN (1,FILE='FILE2')
      REWIND (1)
      READ (1,'(86(/))')
C      LIT LES RAYONS ORBITAUX ET POSITIONS SUR FILE2
      READ (1,'(F10.7,3F10.6)') (A(I),(R(J,I),J=1,3),I=1,275)
      REWIND (1)
      CLOSE (1)
C
C      OUVERTURE DU FICHIER SIJ
      OPEN (1,FILE='SIJ',FORM='UNFORMATTED')
C
C      CALCULE LES INTEGRALES DE RECOUVREMENT
C
      DO 20 I=1,275
      A(I)=1./(A(I)*A(I))
      DO 15 J=1,I
      RX=R(1,I)-R(1,J)
      RY=R(2,I)-R(2,J)
      RZ=R(3,I)-R(3,J)
      EXPO=-A(I)*A(J)*(RX*RX+RY*RY+RZ*RZ)/(A(I)+A(J))
      S(J)=(4.*A(I)*A(J)/(A(I)+A(J))**2)**P75*EXP(EXPO)
15  CONTINUE
      WRITE (1) (S(J),J=1,I)
20  CONTINUE
      REWIND (1)
      CLOSE (1)

```

END


```

C
C   EXPANS   VERSION DU 86/12/15  OPERATIONNELLE NON COMPILEE
C   EXPANS FAIT L'EXPANSION DES COEFFICIENTS DE TYPE-P
C   DE LA FONCTION D'ONDE
C
      PROGRAM EXPANS
      DIMENSION S(275),SP(36),C(275)
10  FORMAT (5D16.8)
C
C   LIT LES INTEGRALES DE RECOUVREMENT ENTRE LES GAUSSIENNES
C   DES BASES TYPE-P
      OPEN (1,FILE='SIJ',FORM='UNFORMATTED')
      REWIND (1)
C   SAUTE LES 203 BASES TYPE-S
      DO 15 I=1,203
      READ (1) (S(J),J=1,I)
15  CONTINUE
      I=203
C
      DO 20 K=1,36
      I=I+1
      READ (1) (S(J),J=1,I)
      I=I+1
      READ (1) (S(J),J=1,I)
      SP(K)=SQRT(1./(2.-2.*S(I-1)))
20  CONTINUE
      REWIND (1)
      CLOSE (1)
C
C   FAIT L'EXPANSION DES COEFFICIENTS DE FILE3 DANS FILE3E
C
      OPEN (1,FILE='FILE3')
      REWIND (1)
      OPEN (2,FILE='FILE3E',FORM='UNFORMATTED')
      REWIND (2)
      DO 40 I=1,178
      READ (1,10) (C(J),J=1,239)
      DO 30 J=1,36

```

```
C(277-2*J)=-C(240-J)*SP(37-J)
C(276-2*J)= C(240-J)*SP(37-J)
30 CONTINUE
WRITE (2) C
40 CONTINUE
REWIND (1)
CLOSE (1)
REWIND (2)
CLOSE (2)
END
```

```

C
C      CIJ      VERSION DU 87/09/14  OPERATIONNELLE NON COMPILEE
C      CIJ CALCULE LES COEFFICIENTS CIJ DE L'ETHCHLA
C
      PROGRAM CIJ
      DIMENSION C(275),C1(275,10),C2(275)
      OPEN (20,FILE='INPUT')

C
C      OUVERTURE DU FICHIER DES COEFFICIENTS DE LA FONCTION D'ONDE
      OPEN (18,FILE='FILE3E',FORM='UNFORMATTED')
      REWIND (18)

C
C      CALCULE LA MATRICE PAR 17 TRANCHES DE 10
C
      DO 100 L=1,17
      T0=SECOND()
      OPEN (L,FORM='UNFORMATTED')
      REWIND (L)
      DO 20 J=1,10
      READ (18) (C1(I,J),I=1,275)
20  CONTINUE
      DO 40 I=1,275
      DO 30 J=1,I
      C(J)=0.
      DO 30 K=1,10
      C(J)=C(J)+C1(I,K)*C1(J,K)
30  CONTINUE
      WRITE (L) (C(J),J=1,I)
40  CONTINUE
      REWIND (L)
      CLOSE (L)
      TE=SECOND()-T0
      IF (L.EQ.1) THEN
          PRINT *, 'TAPE 1 EST ECRIT. ', TE, ' SECONDES'
          PRINT *, 'TEMPS TOTAL ESTIME: ', 17.*TE/60., ' MINUTES'
          READ (*,*,END=90) X
90  REWIND (20)
      END IF

```

```
100 CONTINUE
    REWIND (18)
    CLOSE (18)
C
    TE=SECOND()-T0
    PRINT *, 'TAPE 1-17 SONT ECRITS. ', TE/60., ' MINUTES.'
    PRINT *, 'PRET POUR L"ADDITION DES FICHIERS'
    READ (*,*,END=105) X
105 REWIND (20)
C
C
C    ADDITION DES 17 TRANCHES
C
    DO 110 L=1,17
110 OPEN (L,FORM='UNFORMATTED')
    OPEN (18,FILE='CIJ',FORM='UNFORMATTED')
    REWIND (18)
    DO 130 I=1,275
    DO 115 J=1,I
115 C(J)=0.
    DO 120 L=1,17
    READ (L) (C2(J),J=1,I)
    DO 120 J=1,I
    C(J)=C(J)+C2(J)
120 CONTINUE
    DO 125 J=1,I
    C(J)=2.*C(J)
125 CONTINUE
    WRITE (18) (C(J),J=1,I)
130 CONTINUE
    DO 140 L=1,18
    REWIND (L)
    CLOSE (L)
140 CONTINUE
    END
```

```

C
C  HALSHIP  VERSION DU 87/05/28  OPERATIONNELLE NON COMPILEE
C  HALSHIP PRODUIT LES CHARGES HALL ET SHIPMAN A PARTIR
C  DES FICHIERS DES COEFFICIENTS CIJ SIJ FILE2 ET CHL1CSO
C
C  PROGRAM HALSHIP
C  DIMENSION RG(3,275),A(275),RH(3),QS(275),S(275),C(275),
+      QR(275)
C  E8=1.E-8
C  E10=1.E-10
C  E15=1.E-15
C  E20=1.E-20
C
C  LIT LES RAYONS ORBITAUX SUR FILE2
C  OPEN (1,FILE='FILE2')
C  REWIND (1)
C  READ (1, '(86(/))')
C  READ (1, '(F10.7)') A
C  REWIND (1)
C  CLOSE (1)
C  BOHR EST LE RAYON DE BOHR POUR LA CONVERSION EN ANGSTROM
C  BOHR=.52917706
C  DO 10 I=1,275
10  A(I)=(BOHR*A(I))**(-2)
C
C  LIT LES POSITIONS SUR CHL1CSO
C  OPEN (1,FILE='CHL1CSO')
C  REWIND (1)
C  READ (1, '(87(/))')
C  READ (1, '(14X,3F14.8)') RG
C  REWIND (1)
C  CLOSE (1)
C
C  OUVERTURE DES FICHIERS
C  OPEN (1,FILE='SIJ',FORM='UNFORMATTED')
C  REWIND (1)
C  OPEN (2,FILE='CIJ',FORM='UNFORMATTED')
C  REWIND (2)

```

```

OPEN (3,FILE='HALL',FORM='UNFORMATTED')
REWIND (3)
C
C  CALCULE LES CHARGES
C
QDIA=QTOT8=QTOT10=QTOT15=QTOT20=QTOTO=0.
I8=I10=I15=I20=I0=0
DO 40 I=1,275
  QS(I)=0.
  READ (1) (S(J),J=1,I)
  READ (2) (C(J),J=1,I)
  DO 40 J=1,I
    IF (I.EQ.J) THEN
      QH=C(I)
      DO 20 K=1,3
20    RH(K)=RG(K,I)
      AH=A(I)+A(I)
      QS(I)=QS(I)+C(I)
      QDIA=QDIA+QH
    ELSE
      QH=2.*C(J)*S(J)
      AH=A(I)+A(J)
      DO 30 K=1,3
30    RH(K)=(A(I)*RG(K,I)+A(J)*RG(K,J))/AH
      QS(I)=QS(I)+2.*A(I)*C(J)*S(J)/AH
      QS(J)=QS(J)+2.*A(J)*C(J)*S(J)/AH
    END IF
  WRITE (3) -QH,RH,AH
  QHA=ABS(QH)
  IF (QHA.GE.E8) THEN
    QTOT8=QTOT8+QH
    I8=I8+1
  ELSE IF (QHA.GE.E10) THEN
    QTOT10=QTOT10+QH
    I10=I10+1
  ELSE IF (QHA.GE.E15) THEN
    QTOT15=QTOT15+QH
    I15=I15+1

```

```

ELSE IF (QHA.GE.E20) THEN
    QTOT20=QTOT20+QH
    I20=I20+1
ELSE
    QTOTO=QTOTO+QH
    IO=IO+1
END IF
40 CONTINUE
DO 45 I=1,3
    REWIND (I)
45 CLOSE (I)

C
C      IMPRESSION DES RESULTATS
C
    PRINT 50,I8,E8,QTOT8
50 FORMAT (I5,' CHARGES > ',E7.1,' TOTAL= ',F14.8)
60 FORMAT (I5,' CHARGES ENTRE ',E7.1,' ET ',E7.1,' TOT= ',
+      G13.5,' CUM= ',F14.8)
    QTOT=QTOT8+QTOT10
    PRINT 60,I10,E10,E8,QTOT10,QTOT
    QTOT=QTOT+QTOT15
    PRINT 60,I15,E15,E10,QTOT15,QTOT
    QTOT=QTOT+QTOT20
    PRINT 60,I20,E20,E15,QTOT20,QTOT
    PRINT 70,IO,E20,QTOTO,QTOT
70 FORMAT (I5,' CHARGES < ',E7.1,' TOTAL= ',G13.5,' CUM= ',F14.8)
    PRINT 80,QDIA
80 FORMAT ('TOTAL DES CHARGES DIAGONALES= ',F14.8)

C
C      COMPARAISON DES CHARGES SHIPMAN AVEC CELLES RECUES
C
    OPEN (1,FILE='FILE1')
    REWIND (1)
    READ (1,'(5X,F16.8)',END=999) QR
    REWIND (1)
    CLOSE (1)
    OPEN (1,FILE='SHIP')
    REWIND (1)

```

```
      WRITE (1, '(I5,2F16.8)') (I, QS(I), QR(I), I=1, 275)  
      REWIND (1)  
999  CLOSE (1)  
      END
```



```

C
C   EXCIT   VERSION DU 87/09/14  OPERATIONNELLE NON COMPILEE
C   EXCIT PRODUIT LES CHARGES SHIPMAN DE ETHCHLA AVEC
C   EXCITATION DE PAIRES D'ELECTRONS
C
      PROGRAM EXCIT
      DIMENSION C1(275,8),C2(275,8),NV1(8),NV2(8),C(275),
+           Q(275),S(275)
      CHARACTER F1*7,F2*7,TITRE*71
C
C   INITIALISE LES COEFFICIENTS ORBITAUX
      COMMON /COEFA/ A(275)
      CALL COEFORB
C
      5  FORMAT (A7)
      6  FORMAT (A71)
      7  FORMAT (4F14.8)
C
C   DEMANDE DES FICHIERS ET EXCITATIONS
C
      PRINT *, 'MOLECULE ETAT FONDAMENTAL',
      READ (*,5) F1
      PRINT *, 'MOLECULE EXCITEE',
      READ (*,5) F2
      PRINT *, 'TITRE',
      READ (*,6) TITRE
      PRINT *, 'NOMBRE DE PAIRES EXCITEES (MAX=8)',
      READ (*,*) NPE
      IF (NPE.GT.8) NPE=8
10  PRINT *, 'ORBITALES A VIDER',
      READ (*,*) (NV1(I),I=1,NPE)
      CALL ITRI (NV1,NPE)
      IF ((NV1(1).LT.1).OR.(NV1(NPE).GT.170)) THEN
          PRINT *, 'LES ORBITALES DOIVENT ETRE INCLUSES ENTRE 1 ET
+ 170'
          GO TO 10
      END IF
20  PRINT *, 'ORBITALES A REMPLIR',

```

```

      READ (*,*) (NV2(I),I=1,NPE)
      CALL ITRI (NV2,NPE)
      IF ((NV2(1).LT.171).OR.(NV2(NPE).GT.178)) THEN
        PRINT *, 'LES ORBITALES DOIVENT ETRE INCLUSES ENTRE 171 ET
+ 178'
        GO TO 20
      END IF
C
C   LIT LES COEFFICIENTS NECESSAIRES
      OPEN (1,FILE='FILE3E',FORM='UNFORMATTED')
      REWIND (1)
C
      J=1
      DO 30 I=1,170
        READ (1) C
        IF (J.LE.NPE) THEN
          IF (I.EQ.NV1(J)) THEN
            DO 25 K=1,275
25          C1(K,J)=C(K)
              J=J+1
            END IF
          END IF
        30 CONTINUE
C
      J=1
      DO 40 I=171,178
        READ (1) C
        IF (J.LE.NPE) THEN
          IF (I.EQ.NV2(J)) THEN
            DO 35 K=1,275
35          C2(K,J)=C(K)
              J=J+1
            END IF
          END IF
        40 CONTINUE
C
      REWIND (1)
      CLOSE (1)

```

```

C
C   OUVRE LE FICHIERS DES SIJ
      OPEN (1,FILE='SIJ',FORM='UNFORMATTED')
      REWIND (1)

C
C   CALCULES LES CHARGES SHIPMAN DE L'ETAT EXCITE
C
      DO 70 I=1,275
      Q(I)=0.
      READ (1) (S(J),J=1,I)
      DO 60 J=1,I
      C(J)=0.
      DO 60 K=1,NPE
      C(J)=C(J)+2.*(C2(I,K)*C2(J,K)-C1(I,K)*C1(J,K))
60  CONTINUE
      DO 70 J=1,I
      F=2.*C(J)*S(J)/(A(I)+A(J))
      Q(J)=Q(J)+A(J)*F
      IF (J.NE.1) Q(I)=Q(I)+A(I)*F
70  CONTINUE

C
      REWIND (1)
      CLOSE (1)

C
C   REPLACE LES NOUVELLES DONNEES
C
      OPEN (1,FILE=F1)
      REWIND (1)
      READ (1, '(2(/))')

C
      OPEN (2,FILE=F2)
      REWIND (2)
      WRITE (2,5) F2
      WRITE (2, '(A7,2X,A71)') F2,TITRE
      WRITE (2, '(2I5)') 85,275

C
C   COPIE LES DONNEES NUCLEAIRES
      DO 80 I=1,85

```

```
      READ (1,7) QI,X,Y,Z
      WRITE (2,7) QI,X,Y,Z
80    CONTINUE
C
C      COPIE LES CHARGES ET POSITIONS SHIPMAN EXCITEES
      DO 90 I=1,275
      READ (1,7) QI,X,Y,Z
      WRITE (2,7) QI-Q(I),X,Y,Z
90    CONTINUE
      REWIND (1)
      CLOSE (1)
      REWIND (2)
      CLOSE (2)
      END
```

```

C
C   ENDIMCD   VERSION DU 87/07/30   OPERATIONNELLE
C   ENDIMCD CALCULE L'ORIENTATION D'ENERGIE MINIMUM
C   ENTRE DEUX DISTRIBUTIONS CHARGES-DIPOLES
C
      PROGRAM ENDIMCD
      COMMON /MOLEC/
+ Q1(400),R1(3,400),P1(3,400),NQ1,NP1,
+ Q2(400),R2(3,400),P2(3,400),NQ2,NP2,NAPP,R012
      COMMON /INTRP/ XMIN(3),EMIN
      DIMENSION X(3)
      CHARACTER NOM1*7,NOM2*7,DATE*10
1  FORMAT (A7/)
2  FORMAT (2I5)
3  FORMAT (7F14.8)
      EXTERNAL ENERCD,INTERUP
C
C   SPECIFIE LA PROCEDURE DE RECUPERATION
      CALL RECOVR (INTERUP,0"214",0,0,0)
C
C   OUVERE ET POSITIONNE LE FICHER TAPE1
      OPEN (1)
      REWIND (1)
C
C   LIT LE NOM DE LA DISTRIBUTION 1
      READ (1,1) NOM1
C   LIT LE NOMBRE DE CHARGES ET DIPOLES
      READ (1,2) NQ1,NP1
      NT1=NQ1+NP1
C   LIT LES CHARGES POSITIONS ET DIPOLES
      DO 10 I=1,NT1
10  READ (1,3) Q1(I),(R1(J,I),J=1,3),(P1(J,I),J=1,3)
C
C   LIT LE NOM DE LA DISTRIBUTION 2
      READ (1,1) NOM2
C   LIT LE NOMBRE DE CHARGES ET DIPOLES
      READ (1,2) NQ2,NP2
      NT2=NQ2+NP2

```

```

C      LIT LES CHARGES POSITIONS ET DIPOLES
      DO 20 I=1,NT2
20    READ (1,3) Q2(I),(R2(J,I),J=1,3),(P2(J,I),J=1,3)
C
C      POSITIONNE ET FERME LE FICHIER TAPE1
      REWIND (1)
      CLOSE (1)
C
C      DEBUT DE LA BOUCLE D'ESSAIS
C
      IREP=1
30    CONTINUE
C
C      DEMANDE LES PARAMETRES SI IREP=1
C
      IF (IREP.EQ.1) THEN
        PRINT *, 'OPTIMISATION PAR SDOPT=1 FPOPT=2 FPOPTX=3 ',
        READ *, IOPT
C
        PRINT *, 'ANGLES INITIAUX ',
        READ *, X
C
        PRINT *, 'RAYON D"APPROCHE ',
        READ *, R0
        R012=R0**12
C
        PRINT *, 'MAXIMUM D"ITERATIONS ',
        READ *, INITMAX
C
        PRINT *, 'IMPRESSION DES ITERATIONS OUI=1 ',
        READ *, IMP
C
C      NORMALISE LES ANGLES
      CALL NORMANG (X(1),X(2),X(3))
      END IF
C
C      INITIALISE LE MAXIMUM D'ITERATIONS
      ITMAX=INITMAX

```

```

C      INITIALISE LE COMPTEUR D'APPELS
      NAPP=0
C      INITIALISE EMIN A UNE GRANDE VALEUR
      EMIN=1.E100
C
C      TROUVE LE MINIMUM SELON LA ROUTINE CHOISIE
      IF (IOPT.EQ.1) THEN
        CALL SDOPT (ENERCD,3,X,ETOT,ITMAX,IMP)
      ELSE IF (IOPT.EQ.2) THEN
        CALL FPOPT (ENERCD,3,X,ETOT,ITMAX,IMP)
      ELSE IF (IOPT.EQ.3) THEN
        CALL FPOPTX(ENERCD,3,X,ETOT,ITMAX,IMP)
      END IF
C
C      NORMALISE LES ANGLES
      CALL NORMANG(X(1),X(2),X(3))
C
C      IMPRIME LES RESULTATS
C
      PRINT 40,DATE(),NOM1,NOM2,R0
40  FORMAT (// ' OPTIMISATION D'ENERGIE D'INTERACTION ',A10/,
+ ' DISTRIBUTIONS ',A7,' ET ',A7,5X,' RAYON D'APPROCHE ',F5.2,/)
      PRINT 50,X,ETOT
50  FORMAT (' ORIENTATION D'ENERGIE MINIMALE:',/, ' A= ',F14.8,
+ /, ' B= ',F14.8,/, ' C= ',F14.8,/, ' ENERGIE= ',E14.7)
      PRINT 60,NAPP
60  FORMAT (' L'ENERGIE A ETE EVALUEE',I6,' FOIS')
      PRINT 70,ITMAX
70  FORMAT (' EN',I6,' ITERATIONS')
80  PRINT *, ' 0=FIN 1=REPRISE 2=MEMES PARAMETRES',
      READ *,IREP
      IF (IREP.EQ.1 .OR. IREP.EQ.2) GO TO 30
      END

```

```

C
C      FPOPTX   VERSION DU 87/05/13  OPERATIONNELLE
C      FPOPTX TROUVE LE MINIMUM D'UNE FONCTION FNCT A N VARIABLES
C      REF.: R.W.DANIELS, "AN INTRODUCTION TO NUMERICAL METHODS
C              AND OPTIMIZATION TECHNIQUES"
C              SEC.9.6 THE FLETCHER-POWELL OPTIMIZATION TECHNIQUE
C      FPOPTX ESSAIE D'EXTRAPOLER LA SUITE DE POINTS
C
      SUBROUTINE FPOPTX (FNCT,N,X,E0,ITMAX,IMP)
      DIMENSION X(10),GRAD(10),S(10),X1(10),X2(10)
      DIMENSION G(10,10),GRAD1(10),Y(10),Z(10),DELX(10)
      DIMENSION XEXT(11,3),XX(10)
      PARAMETER (ZERO=0.0,UN=1.0,DEMI=0.5,QUART=0.25)
C
C      INITIALISE LE NOMBRE D'ITERATION
      IT=0
C
C      IMPRESSION DES VALEURS INITIALES
C
      E0=FNCT(X)
      PRINT 10,(X(I),I=1,N)
10  FORMAT (' PARAMETRES DE DEPART :',4F14.5)
      PRINT 15,E0
15  FORMAT (' VALEUR DE LA FONCTION:',F14.5,/)
C
22  CONTINUE
C
C      ESSAIE D'EXTRAPOLER
C
      IF (IT.NE.0) THEN
          CALL XTRAPOL (XEXT,N+1,ISUC)
          IF (ISUC.EQ.1) THEN
              DO 23 I=1,N
23             XX(I)=XEXT(I,3)
              EX=FNCT(XX)
              IF (EX.LT.E0) THEN
                  DO 24 I=1,N

```



```

24      X(I)=XX(I)
        EO=EX
        IF (IMP.EQ.1) PRINT *,'EXTRAPOLATION'
        END IF
      END IF
    END IF
  C
  C
  C    TROUVE LE GRADIENT
  C
      DO 28 I=1,N
        DELTA=.000001*X(I)
        IF (ABS(X(I)).LT.1E-12) DELTA=.000001
        XSAVE=X(I)
        X(I)=X(I)+DELTA
        GRAD(I)=(FNCT(X)-EO)/DELTA
28    X(I)=XSAVE
  C
30    CONTINUE
  C
  C    INITIALISATION DE G
  C
      K=0
      DO 36 I=1,N
        DO 35 J=1,N
35    G(I,J)=ZERO
36    G(I,I)=UN
  C
  C    TROUVE LA DIRECTION S
  C
41    DO 44 I=1,N
      S(I)=ZERO
      DO 44 J=1,N
44    S(I)=S(I)-G(I,J)*GRAD(J)
  C
  C    NORMALISATION
  C
      SNORM=ZERO

```

```

      XNORM=ZERO
      DO 45 I=1,N
      SNORM=SNORM+S(I)*S(I)
45  XNORM=XNORM+X(I)*X(I)
      SNORM=SQRT(SNORM)
      XNORM=SQRT(XNORM)
      SMAX=QUART*XNORM
      IF (SNORM.LT.SMAX) GO TO 52
      IF (XNORM.LT.QUART) GO TO 52
      DO 47 I=1,N
47  S(I)=S(I)*SMAX/SNORM
      IF (IMP.EQ.1) PRINT 48
48  FORMAT (' NORMALISATION')
C
C      INTERPOLATION QUADRATIQUE
C
52  IFLAG=0
      A1=UN
53  DO 54 I=1,N
54  X1(I)=X(I)+A1*S(I)
      E1=FNCT(X1)
      IF (E1.LT.E0) GO TO 63
      IFLAG=1
      A2=A1
      E2=E1
      A1=DEMI*A1
      IF (A1.LT.1E-8) THEN
        IF (K.EQ.0) THEN
          GO TO 990
        ELSE
          GO TO 30
        END IF
      END IF
      GO TO 53
63  IF (IFLAG.EQ.1) GO TO 74
      A2=A1
64  A2=A2+A2
      DO 66 I=1,N

```

```

66  X2(I)=X(I)+A2*S(I)
    E2=FNCT(X2)
    IF (E2.GT.E1) GO TO 74
    A1=A2
    E1=E2
    GO TO 64
74  A=(A1*A1-A2*A2)*E0+A2*A2*E1-A1*A1*E2
    A=DEMI*A/((A1-A2)*E0+A2*E1-A1*E2)
C
C    TROUVE LE NOUVEAU X
C
    DO 85 I=1,N
    DELX(I)=A*S(I)
85  X(I)=X(I)+DELX(I)
    E0=FNCT(X)
    IF (E0.LT.E1) GO TO 93
    DO 91 I=1,N
    DELX(I)=A1*S(I)
91  X(I)=X(I)+(A1-A)*S(I)
    E0=E1
C
93  CONTINUE
C
C    CONSERVE LES VALEURS POUR L'EXTRAPOLATION
C
    IF (K.GE.2) THEN
        DO 92 I=1,N
92    XEXT(I,K-1)=X(I)
        XEXT(I+1,K-1)=E0
    END IF
C
C    AUGMENTE LE COMPTEUR D'ITERATION
    IT=IT+1
    IF (IMP.EQ.1) PRINT 94,IT
94  FORMAT (' ITERATION',I6)
C
    IF (IMP.EQ.1) PRINT 96,(X(I),I=1,N)
96  FORMAT (' PARAMETRES: ',4F14.5)

```

```

      IF (IMP.EQ.1) PRINT 98,E0
98  FORMAT (' VALEUR  : ',F14.5,/)
C
C      ARRETE SI MAXIMUM ATTEINT
      IF (IT.LT.ITMAX) GO TO 110
      PRINT 100,IT
100  FORMAT (' MAXIMUM D"ITERATION ATTEINT:',I6)
      RETURN
110  CONTINUE
C
C      REINITIALISE G A CHAQUE 5 ITERATIONS
      K=K+1
      IF (K.EQ.5) GO TO 22
C
C      TROUVE LE NOUVEAU GRADIENT
C
      DO 119 I=1,N
      DELTA=.000001*X(I)
      IF (ABS(X(I)).LT.1E-12) DELTA=.000001
      XSAVE=X(I)
      X(I)=X(I)+DELTA
      GRAD1(I)=(FNCT(X)-E0)/DELTA
119  X(I)=XSAVE
C
C      TROUVE Y
      DO 126 I=1,N
      Y(I)=GRAD1(I)-GRAD(I)
126  GRAD(I)=GRAD1(I)
C
C      TROUVE D1
      D1=ZERO
      DO 135 I=1,N
135  D1=D1+Y(I)*DELX(I)
C
C      TROUVE Z
      DO 148 I=1,N
      Z(I)=ZERO
      DO 148 J=1,N

```

```
148 Z(I)=Z(I)+G(I,J)*Y(J)
C
C      TROUVE D2
      D2=ZERO
      DO 155 I=1,N
      DO 155 J=1,N
155 D2=D2+G(I,J)*Y(I)*Y(J)
C
C      TROUVE LE NOUVEAU G
      DO 210 I=1,N
      DO 210 J=1,N
210 G(I,J)=G(I,J)+DELX(I)*DELX(J)/D1-Z(I)*Z(J)/D2
      GO TO 41
C
C      LE MINIMUM EST TROUVE ET ON RENVOIE
C      LE NOMBRE D'ITERATION DANS ITMAX
990 ITMAX=IT
      RETURN
      END
```

```
C
C      XTRAPOL  VERSION DU 85/10/31  OPERATIONNELLE
C      XTRAPOL CALCULE LA LIMITE DE CONVERGENCE D'UNE
C      SUITE DE TROIS POINTS. S'IL Y A CONVERGENCE, CE
C      POINT EST RENVOYE DANS XEXT(1,3)
C
      SUBROUTINE XTRAPOL (XEXT,M,ISUC)
      DIMENSION XEXT(11,3),XSAVE(11,3)
      PARAMETER (ZERO=0.0,UN=1.0)
C
C      M: NOMBRE DE COORDONNEES
C      N: NOMBRE DE COORDONNEES MAXIMISE A 11
      N=M
      IF (N.GT.11) N=11
C
      ISUC=1
      DO 50 I=1,N
      X1=XEXT(I,1)
      X21=XEXT(I,2)-X1
      X32=XEXT(I,3)-XEXT(I,2)
C
C      VERIFIE LA CONVERGENCE ET CALCULE A,B,C EN RESOLVANT LES
C      EQUATIONS  $XEXT(I,1)=A+C$  ;  $XEXT(I,2)=A*B+C$  ;
C       $XEXT(I,3)=A*B**2+C$ 
C      POUR CHAQUE COORDONNEE I
C
      IF (X32.EQ.ZERO) THEN
        A=X21
        B=ZERO
        C=XEXT(I,3)
      ELSE
        IF (X21.EQ.ZERO) THEN
          ISUC=0
        ELSE
          B=X32/X21
          IF (B.EQ.UN) THEN
            ISUC=0
          ELSE
```

```

        A=X21/(B-UN)
        C=X1-A
        IF (ABS(B).GT.UN) ISUC=0
        END IF
    END IF
END IF
C
C   CONSERVE LES VALEURS S'IL Y A CONVERGENCE,
C   SINON C'EST TERMINE
C
    IF (ISUC.EQ.1) THEN
        XSAVE(1,1)=A
        XSAVE(1,2)=B
        XSAVE(1,3)=C
    ELSE
        RETURN
    END IF
C
50  CONTINUE
C
C   IL Y A CONVERGENCE , RENVOIE LES VALEURS DANS XEXT
C
    DO 60 I=1,N
    DO 60 J=1,3
60  XEXT(I,J)=XSAVE(I,J)
C
    RETURN
END
```

ANNEXE C

DENSITE DE CHARGES-DIPOLES DE ETHYL-CHLOROPHYLLIDE A

CHARGES ET POSITIONS DES NOYAUX

N	DESC.	Q	X	Y	Z
1	C11	6.000	2.033	-2.264	-.437
2	C1	6.000	2.100	-3.711	-.518
3	C2	6.000	.851	-4.201	-.528
4	MG	12.000	.000	.000	.000
5	O1	8.000	.000	6.407	-.651
6	O2	8.000	2.312	4.832	1.738
7	O3	8.000	2.927	6.351	.242
8	O4	8.000	5.805	5.358	-1.268
9	O5	8.000	7.028	4.088	.108
10	N1	7.000	.705	-1.899	-.372
11	N2	7.000	-1.944	-.681	-.340
12	N4	7.000	-.754	1.831	-.396
13	N3	7.000	1.985	.759	-.414
14	C12	6.000	-.056	-3.048	-.420
15	C α	6.000	-1.424	-3.077	-.427
16	C13	6.000	-2.319	-1.989	-.390
17	C3	6.000	-3.773	-2.090	-.464
18	C4	6.000	-4.256	-.824	-.492
19	C14	6.000	-3.112	.079	-.386
20	C β	6.000	-3.164	1.447	-.387
21	C15	6.000	-2.069	2.320	-.400
22	C5	6.000	-2.076	3.741	-.460
23	C6	6.000	-.722	4.100	-.514

24	C16	6.000	.043	2.903	-.459
25	C γ	6.000	1.428	3.082	-.472
26	C17	6.000	2.360	2.090	-.442
27	C7	6.000	3.871	2.246	-.432
28	C8	6.000	4.355	.807	-.134
29	C18	6.000	3.090	-.009	-.336
30	C5	6.000	3.103	-1.392	-.377
31	C1a	6.000	3.366	-4.492	-.570
32	C2a	6.000	.464	-5.619	-.616
33	C2b	6.000	-.596	-6.238	-.105
34	C3a	6.000	-4.547	-3.374	-.550
35	C4a	6.000	-5.662	-.399	-.668
36	C4b	6.000	-6.043	-.062	-2.111
37	C5a	6.000	-3.282	4.606	-.458
38	C9	6.000	.185	5.196	-.595
39	C10	6.000	1.634	4.598	-.541
40	C7a	6.000	4.431	2.756	-1.761
41	C7b	6.000	5.940	3.026	-1.689
42	C8a	6.000	4.890	.636	1.262
43	C10a	6.000	2.328	5.220	.623
44	C10b	6.000	3.501	7.179	1.274
45	C7c	6.000	6.214	4.276	-.925
46	C7d	6.000	7.370	5.274	.887
47	C7e	6.000	8.167	4.857	2.125
48	H α	1.000	-1.872	-4.053	-.473
49	H β	1.000	-4.138	1.895	-.308
50	H7	1.000	4.170	2.913	.376
51	H8	1.000	5.110	.510	-.861
52	H5	1.000	4.075	-1.850	-.337
53	H1aa	1.000	3.357	-5.301	.160
54	H1ab	1.000	3.514	-4.933	-1.556
55	H1ac	1.000	4.226	-3.858	-.356
56	H2a	1.000	1.144	-6.248	-1.162
57	H2ba	1.000	-.748	-7.292	-.255
58	H2bb	1.000	-1.328	-5.700	.470
59	H3aa	1.000	-3.952	-4.215	-.193
60	H3ab	1.000	-5.487	-3.302	-.003
61	H3ac	1.000	-4.787	-3.618	-1.585
62	H4aa	1.000	-6.303	-1.215	-.334

63	H4ab	1.000	-5.821	.493	-.062
64	H4ba	1.000	-6.237	-.967	-2.687
65	H4bb	1.000	-6.942	.554	-2.145
66	H4bc	1.000	-5.244	.486	-2.609
67	H5aa	1.000	-3.050	5.601	-.837
68	H5ab	1.000	-4.067	4.184	-1.085
69	H5ac	1.000	-3.682	4.717	.550
70	H10	1.000	2.166	4.851	-1.459
71	H7aa	1.000	4.254	1.995	-2.521
72	H7ab	1.000	3.927	3.690	-2.009
73	H7ba	1.000	6.419	2.192	-1.176
74	H7bb	1.000	6.320	3.146	-2.703
75	H8aa	1.000	4.274	1.169	1.986
76	H8ab	1.000	4.908	-.416	1.548
77	H8ac	1.000	5.907	1.021	1.341
78	H10ba	1.000	2.756	7.440	2.026
79	H10bb	1.000	4.319	6.665	1.779
80	H10bc	1.000	3.895	8.106	.858
81	H7da	1.000	7.987	5.932	.276
82	H7db	1.000	6.450	5.762	1.208
83	H7ea	1.000	7.896	3.851	2.445
84	H7eb	1.000	9.238	4.866	1.923
85	H7ec	1.000	7.979	5.535	2.958

CHARGES POSITIONS ET DIPOLES DES CHARGES-DIPOLES

N DESC.	Q	X	Y	Z	PX	PY	PZ
1 C11-C1	-.580	2.060	-2.861	-.471	-.068	-.170	-.010
2 C11-N1	-1.179	1.456	-2.105	-.409	.048	.015	-.011
3 C11-C8	.138	2.496	-1.886	-.411	.236	.204	1.000
4 C1-C11	-3.383	2.072	-3.114	-.485	.158	.090	-.007
5 C1-C2	-8.290	1.543	-3.930	-.522	.057	-.026	-.007
6 C1-C1a	-.467	2.609	-4.025	-.539	.113	-.074	.004
7 C2-C1	3.684	1.408	-3.982	-.523	.751	.349	.034
8 C2-C12	-2.560	.482	-3.732	-.484	-.064	.000	.386
9 C2-C2a	-.986	.694	-4.777	-.563	.098	-.203	.215
10 Mg-N1	-.650	.568	-1.530	-.300	.003	-.007	.002
11 Mg-N2	-.633	-1.545	-.541	-.270	-.003	-.008	.001
12 Mg-N4	-.622	-.619	1.504	-.325	-.001	.009	.002
13 Mg-N3	-.623	1.521	.581	-.317	-.004	-.001	.001
14 O1-C9	-4.358	.061	6.007	-.632	-.046	-.028	.002
15 O2-C10a	-4.230	2.317	4.965	1.355	.100	.189	-.048
16 O3-C10a	-6.629	2.751	6.017	.354	-.288	-.621	.603
17 O3-C10b	-4.258	3.084	6.576	.524	-.140	-.201	-.200
18 O4-C7c	-4.170	5.942	4.996	-1.153	.121	.010	.153
19 O5-C7c	-6.740	6.787	4.144	-.198	-.511	.514	-.566
20 O5-C7d	-4.117	7.120	4.408	.318	-.095	-.314	-.187
21 N1-C11	-3.237	1.163	-2.024	-.395	-.127	-.054	.046
22 N1-C12	-3.373	.443	-2.294	-.389	.040	.038	.039
23 N2-C13	-3.481	-2.075	-1.138	-.357	-.079	.059	.040
24 N2-C14	-3.456	-2.342	-.422	-.356	.074	-.054	.037
25 N4-C15	-3.443	-1.199	1.996	-.397	.099	-.034	.042
26 N4-C16	-3.697	-.471	2.212	-.419	-.050	.155	.054
27 N3-C17	-3.497	2.114	1.216	-.424	-.071	-.046	.053
28 N3-C18	-3.702	2.375	.488	-.387	.036	.042	.069
29 C12-C2	-1.127	.313	-3.517	-.464	.028	-.041	-.408
30 C12-N1	-1.186	.274	-2.549	-.399	-.041	-.019	-.012
31 C12-Cα	.876	-.655	-3.061	-.423	-.435	.060	-1.418
32 Cα-C12	-5.184	-.825	-3.064	-.424	.104	.043	1.415
33 Cα-C13	10.929	-1.804	-2.615	-.411	-.980	1.240	.814

34	C13-N2	-1.193	-2.155	-1.414	-.368	.018	-.051	-.014
35	C13-C α	-14.768	-1.939	-2.451	-.405	-.802	1.028	-.736
36	C13-C3	-.982	-2.916	-2.031	-.420	-.066	.003	-.627
37	C3-C13	-2.885	-3.176	-2.049	-.433	.058	-.071	.597
38	C3-C4	1.297	-3.986	-1.531	-.476	-.137	.522	.002
39	C3-C3a	-.404	-4.081	-2.602	-.498	-.067	-.108	-.023
40	C4-C3	-5.790	-4.043	-1.383	-.480	-.057	-.009	.002
41	C4-C14	7.905	-3.788	-.454	-.449	1.130	1.001	.106
42	C4-C4a	-.539	-4.825	-.652	-.564	-.093	.026	-.041
43	C14-N2	-1.016	-2.611	-.247	-.366	-.024	.026	-.014
44	C14-C4	-11.777	-3.581	-.291	-.430	1.058	.806	.095
45	C14-C β	1.064	-3.135	.677	-.387	-.019	.443	-1.215
46	C β -C14	-4.912	-3.141	.849	-.387	-.003	.017	1.191
47	C β -C15	16.453	-2.696	1.820	-.392	1.726	1.301	1.052
48	C15-N4	-.971	-1.508	2.111	-.398	-.041	-.012	-.011
49	C15-C β	-20.493	-2.537	1.947	-.394	1.388	1.098	-1.110
50	C15-C5	-.083	-2.072	2.918	-.425	.022	.182	-.836
51	C5-C15	-4.091	-2.073	3.143	-.435	-.152	-.093	.816
52	C5-C6	-4.052	-1.498	3.894	-.483	-.035	-.113	.008
53	C5-C5a	-.400	-2.562	4.090	-.459	-.107	.078	.006
54	C6-C5	.390	-1.300	3.946	-.491	-.188	-.103	.011
55	C6-C16	7.081	-.400	3.596	-.491	.663	-1.385	.066
56	C6-C9	-.434	-.341	4.560	-.548	.310	.470	.063
57	C16-N4	-1.536	-.313	2.423	-.431	.009	-.001	-.017
58	C16-C6	-12.071	-.279	3.407	-.482	.483	-.664	.027
59	C16-C γ	.031	.637	2.980	-.465	.320	.068	.642
60	C γ -C16	-4.698	.834	3.005	-.467	-.265	.135	-.643
61	C γ -C17	-4.013	1.837	2.646	-.459	.018	.020	.003
62	C γ -C10	-.380	1.508	3.674	-.499	-.210	-.130	-.004
63	C17-N3	-.866	2.198	1.514	-.430	-.001	.089	-.025
64	C17-C γ	.227	1.950	2.526	-.455	-.253	.246	-.011
65	C17-C7	-.861	2.955	2.152	-.438	.061	.046	.005
66	C7-C17	-3.488	3.221	2.179	-.436	-.092	.030	-.006
67	C7-C8	-.432	4.075	1.639	-.306	-.012	-.358	.031
68	C7-C7a	-.417	4.110	2.464	-1.000	.189	.120	-.445
69	C7-H7	-3.236	4.050	2.646	.052	.000	-.001	.000
70	C8-C7	-3.713	4.151	1.414	-.260	-.174	-.156	.021
71	C8-C18	-3.556	3.811	.456	-.221	-.052	-.079	-.010
72	C8-C8a	1.456	4.587	.733	.472	.252	-.110	.724

73	C8-H8	-3.254	4.807	.629	-.570	.001	.002	-.001
74	C18-N3	-1.181	2.599	.332	-.371	.052	.023	-.030
75	C18-C8	-.910	3.588	.313	-.256	.079	.009	.037
76	C18-C6	.139	3.096	-.607	-.354	-.040	-.390	1.117
77	C6-C11	-4.170	2.639	-1.770	-.403	-.071	.032	-.979
78	C6-C18	-4.276	3.097	-.794	-.359	-.061	.139	-1.123
79	C1a-C1	-3.886	2.810	-4.149	-.548	-.147	.081	.003
80	C1a-H1aa	-3.184	3.361	-4.977	-.133	.002	.000	.000
81	C1a-H1ab	-3.175	3.454	-4.756	-1.161	.000	.000	.000
82	C1a-H1ac	-3.201	3.881	-4.112	-.442	.000	.000	.000
83	C2a-C2	-2.355	.621	-5.043	-.580	-.141	.047	-.231
84	C2a-C2b	4.207	-.013	-5.898	-.386	-.730	-.437	.373
85	C2b-C2a	-8.515	-.119	-5.959	-.335	-.002	-.008	-.014
86	C3a-C3	-3.884	-4.211	-2.816	-.513	.080	.139	.010
87	C3a-H3aa	-3.201	-4.191	-3.878	-.336	.000	.000	.000
88	C3a-H3ab	-3.158	-5.110	-3.331	-.223	.000	.000	.000
89	C3a-H3ac	-3.221	-4.691	-3.520	-1.170	.000	.000	.000
90	C4a-C4	-3.538	-5.041	-.587	-.591	.061	.009	-.119
91	C4a-C4b	-.042	-5.824	-.255	-1.284	-.124	.167	-.808
92	C4a-H4aa	-3.282	-6.046	-.888	-.468	.000	-.001	.000
93	C4a-H4ab	-3.279	-5.757	.135	-.305	.000	.000	.000
94	C4b-C4a	-4.883	-5.880	-.206	-1.495	-.007	-.002	.002
95	C4b-H4ba	-3.213	-6.159	-.604	-2.456	.000	.000	.000
96	C4b-H4bb	-3.215	-6.581	.307	-2.131	.000	.000	.000
97	C4b-H4bc	-3.194	-5.564	.267	-2.410	.000	.000	.000
98	C5a-C5	-3.938	-2.751	4.225	-.459	.139	-.103	.003
99	C5a-H5aa	-3.197	-3.143	5.202	-.685	.000	.000	.000
100	C5a-H5ab	-3.186	-3.752	4.353	-.833	.000	.000	.000
101	C5a-H5ac	-3.167	-3.522	4.673	.146	.000	.000	.000
102	C9-O1	-.754	.095	5.787	-.622	.057	-.010	.003
103	C9-C6	-3.221	-.196	4.735	-.561	.051	-.028	-.103
104	C9-C10	-.238	.738	4.968	-.574	.296	-.019	.024
105	C10-Cγ	-2.917	1.546	3.952	-.512	-.127	.000	-.013
106	C10-C9	-4.513	1.031	4.847	-.564	-.114	.044	-.013
107	C10-C10a	-4.449	1.938	4.871	-.032	.055	-.015	.084
108	C10-H10	-3.243	1.952	4.750	-1.091	.000	.000	.000
109	C7a-C7	-4.556	4.192	2.538	-1.193	.007	-.124	.087
110	C7a-C7b	-5.136	5.073	2.871	-1.730	.145	.109	.104
111	C7a-H7aa	-3.244	4.325	2.300	-2.216	.000	.000	.000

112	C7a-H7ab	-3.230	4.129	3.315	-1.910	.000	.000	.000
113	C7b-C7a	-.660	5.298	2.911	-1.720	-.809	-.087	.098
114	C7b-C7c	-4.680	6.060	3.573	-1.355	.041	.130	.065
115	C7b-H7ba	-3.235	6.227	2.526	-1.382	.000	.000	.000
116	C7b-H7bb	-3.243	6.168	3.098	-2.297	.000	.000	.000
117	C8a-C8	-5.918	4.658	.710	.656	.034	.025	-.004
118	C8a-H8aa	-3.204	4.521	.955	1.695	.000	.000	.000
119	C8a-H8ab	-3.208	4.901	.006	1.433	.001	.001	.001
120	C8a-H8ac	-3.213	5.499	.867	1.309	.000	.000	.000
121	C10a-02	-1.286	2.320	5.023	1.188	-.080	-.131	-.038
122	C10a-03	-2.632	2.596	5.727	.452	.007	.071	-.212
123	C10a-C10	.240	2.049	4.970	.155	-.155	-.099	-.196
124	C10b-03	-.957	3.241	6.804	.807	.014	.017	.034
125	C10b-H10ba	-3.150	3.055	7.335	1.724	.000	.000	.000
126	C10b-H10bb	-3.151	3.991	6.871	1.576	.000	.000	.000
127	C10b-H10bc	-3.127	3.737	7.734	1.025	.000	.000	.000
128	C7c-04	-1.286	6.011	4.813	-1.095	-.077	-.044	-.112
129	C7c-05	-2.473	6.581	4.191	-.460	.065	-.197	.054
130	C7c-C7b	.197	6.104	3.774	-1.232	-.006	-.182	-.143
131	C7d-05	-.785	7.217	4.743	.539	.013	.049	.034
132	C7d-C7e	.111	7.710	5.096	1.416	.408	-.402	.580
133	C7d-H7da	-3.192	7.740	5.668	.521	.000	.000	.000
134	C7d-H7db	-3.194	6.819	5.566	1.080	.000	.000	.000
135	C7e-C7d	-4.944	7.827	5.035	1.597	.007	.025	.008
136	C7e-H7ea	-3.184	8.005	4.255	2.317	.000	.000	.000
137	C7e-H7eb	-3.221	8.809	4.863	2.004	.000	.000	.000
138	C7e-H7ec	-3.219	8.055	5.263	2.624	.000	.000	.000
139	H α -C α	-2.989	-1.685	-3.646	-.454	-.002	-.003	-.006
140	H β -C β	-2.974	-3.732	1.708	-.341	.001	-.001	.052
141	H δ -C δ	-3.008	3.670	-1.659	-.354	.000	-.003	.015
142	H2a-C2a	-3.034	.861	-5.986	-.934	-.005	.002	-.009
143	H2ba-C2b	-2.977	-.685	-6.853	-.192	.001	.000	.001
144	H2bb-C2b	-2.958	-1.023	-5.924	.230	.002	-.001	.003
145	Mg LP	-2.037	.000	.000	.001	.006	-.003	.000
146	01 LP	-4.605	-.017	6.519	-.656	.000	.000	.000
147	02 LP	-4.674	2.310	4.794	1.846	.000	.000	.000
148	03 LP	-8.363	2.746	6.479	.174	.000	.000	.000
149	03 LP	-8.309	3.118	6.269	.135	.000	.000	.000
150	04 LP	-4.647	5.766	5.461	-1.301	.000	.000	.000

151	05 LP	-8.224	7.229	4.041	.002	.000	.000	.000
152	05 LP	-8.294	6.891	3.972	.256	.000	.000	.000
153	N1 LP	-6.378	.649	-1.748	-.361	.031	-.085	-.075
154	N2 LP	-6.298	-1.794	-.625	-.330	-.093	-.031	-.080
155	N4 LP	-6.523	-.708	1.677	-.389	-.033	.062	-.092
156	N3 LP	-6.313	1.834	.704	-.419	.122	.045	-.097
157	C11 IS	106.441	2.033	-2.264	-.437	.026	-.109	.004
158	C1 IS	127.009	2.100	-3.711	-.518	-.368	.221	.020
159	C2 IS	118.722	.851	-4.201	-.528	.227	.401	.028
160	Mg IS	110.117	.000	.000	.000	.002	.001	-.001
161	O1 IS	190.052	.000	6.406	-.651	.125	-.681	.031
162	O2 IS	194.839	2.312	4.832	1.737	-.034	.173	-.706
163	O3 IS	19.865	2.927	6.350	.242	-.487	-.839	-.010
164	O4 IS	194.701	5.805	5.358	-1.268	.200	-.667	.143
165	O5 IS	19.547	7.028	4.088	.108	-.626	-.166	-.850
166	N1 IS	114.683	.705	-1.899	-.372	.160	-.416	-.031
167	N2 IS	107.309	-1.945	-.681	-.340	-.447	-.262	-.030
168	N4 IS	109.904	-.754	1.831	-.396	.048	.600	-.030
169	N3 IS	103.689	1.985	.759	-.414	.560	.057	.024
170	C12 IS	114.136	-.056	-3.048	-.420	.045	-.049	-.017
171	C α IS	143.942	-1.424	-3.077	-.427	-.322	-.945	-.043
172	C13 IS	120.212	-2.319	-1.989	-.390	-.100	-.009	-.016
173	C3 IS	132.289	-3.773	-2.090	-.464	.223	.388	-.001
174	C4 IS	124.475	-4.256	-.824	-.492	.400	-.130	.018
175	C14 IS	127.851	-3.112	.079	-.386	-.034	-.025	-.014
176	C β IS	126.711	-3.164	1.447	-.387	-1.322	.690	.050
177	C15 IS	128.984	-2.069	2.320	-.400	-.192	.130	-.016
178	C5 IS	124.774	-2.076	3.741	-.460	.408	-.337	.003
179	C6 IS	136.458	-.722	4.100	-.514	.725	-.417	.011
180	C16 IS	116.248	.043	2.903	-.459	-.191	.257	-.008
181	C γ IS	147.030	1.428	3.082	-.472	.008	.352	-.014
182	C17 IS	122.534	2.360	2.090	-.442	.112	.002	.003
183	C7 IS	3.356	3.871	2.246	-.432	-.018	-.042	.063
184	C8 IS	3.251	4.355	.807	-.134	-.100	-.048	-.075
185	C18 IS	112.631	3.090	-.009	-.336	.070	.065	.025
186	C δ IS	167.203	3.103	-1.392	-.377	.619	-.251	.026
187	C1a IS	3.304	3.366	-4.492	-.570	-.137	.100	.012
188	C2a IS	110.140	.464	-5.619	-.616	.048	-.121	-.050
189	C2b IS	130.042	-.596	-6.238	-.105	-.040	-.021	.020

190 C3a IS	3.316	-4.547	-3.374	-.550	.120	.126	-.069
191 C4a IS	3.806	-5.662	-.399	-.668	-.094	.016	.023
192 C4b IS	2.750	-6.043	-.062	-2.111	-.020	.014	-.075
193 C5a IS	3.318	-3.282	4.606	-.458	.146	-.097	-.012
194 C9 IS	143.526	.185	5.196	-.595	.099	-.243	.025
195 C10 IS	3.965	1.634	4.598	-.541	-.252	.202	.044
196 C7a IS	3.840	4.431	2.756	-1.761	.083	-.004	.027
197 C7b IS	4.401	5.940	3.026	-1.689	-.274	.123	.009
198 C8a IS	2.808	4.890	.636	1.262	.023	-.011	.061
199 C10a IS	138.273	2.328	5.220	.623	.116	.200	.063
200 C10b IS	1.990	3.501	7.179	1.274	.090	.126	.169
201 C7c IS	143.448	6.214	4.276	-.925	.171	.031	.200
202 C7d IS	2.544	7.370	5.274	.887	.170	.291	.346
203 C7e IS	2.767	8.167	4.857	2.125	.043	-.014	.056
204 C11 BP	-53.693	2.034	-2.267	-.385	-.020	.015	.002
205 C11 BP	-53.676	2.031	-2.261	-.490	.000	.000	.000
206 C1 BP	-63.400	2.101	-3.714	-.466	.000	.000	.000
207 C1 BP	-63.400	2.099	-3.708	-.571	.000	.000	.000
208 C2 BP	-59.339	.852	-4.205	-.475	-.032	-.007	.000
209 C2 BP	-59.390	.850	-4.197	-.580	.000	.000	.000
210 O1 BP	-25.843	.002	6.409	-.598	-.045	.015	.001
211 O1 BP	-25.793	-.002	6.404	-.703	.045	-.015	.000
212 O2 BP	-30.688	2.267	4.859	1.746	-.009	-.018	.005
213 O2 BP	-30.711	2.357	4.805	1.729	.010	.018	-.005
214 O4 BP	-29.954	5.763	5.353	-1.236	-.004	-.073	-.023
215 O4 BP	-30.160	5.847	5.364	-1.300	.008	.074	.020
216 N1 BP	-54.678	.707	-1.902	-.319	-.145	.185	.020
217 N1 BP	-54.479	.703	-1.895	-.425	.146	-.185	-.012
218 N2 BP	-50.672	-1.947	-.682	-.287	.160	.056	.008
219 N2 BP	-50.919	-1.942	-.680	-.393	-.160	-.056	-.012
220 N4 BP	-51.846	-.753	1.833	-.343	.007	-.249	.014
221 N4 BP	-51.779	-.754	1.828	-.449	-.007	.250	-.009
222 N3 BP	-48.711	1.982	.761	-.361	-.345	-.150	-.011
223 N3 BP	-48.951	1.987	.757	-.467	.345	.150	.011
224 C12 BP	-57.567	-.054	-3.051	-.367	.000	.000	.000
225 C12 BP	-57.568	-.058	-3.044	-.473	.000	-.011	-.001
226 C α BP	-71.753	-1.424	-3.079	-.374	.162	.381	.015
227 C α BP	-71.743	-1.423	-3.075	-.480	.162	.387	.016
228 C13 BP	-60.673	-2.320	-1.991	-.337	.000	.000	.000

229	C13 BP	-60.685	-2.319	-1.987	-.442	.002	.006	.000
230	C3 BP	-66.153	-3.775	-2.090	-.411	.000	.000	.000
231	C3 BP	-66.153	-3.770	-2.090	-.516	.000	.000	.000
232	C4 BP	-62.166	-4.261	-.825	-.440	.000	.000	.000
233	C4 BP	-62.165	-4.252	-.824	-.545	.000	.000	.000
234	C14 BP	-64.500	-3.115	.077	-.334	.000	.000	.000
235	C14 BP	-64.497	-3.109	.081	-.439	-.036	.002	-.002
236	Cβ BP	-63.254	-3.164	1.448	-.334	.641	-.279	-.007
237	Cβ BP	-63.231	-3.165	1.447	-.440	.659	-.283	-.007
238	C15 BP	-65.119	-2.069	2.320	-.347	.094	-.047	.004
239	C15 BP	-65.097	-2.069	2.319	-.453	.085	-.045	.004
240	C5 BP	-62.270	-2.074	3.743	-.407	.000	.000	.000
241	C5 BP	-62.270	-2.077	3.739	-.513	.000	.000	.000
242	C9 BP	-68.032	-.721	4.103	-.461	-.048	.079	-.003
243	C9 BP	-68.029	-.723	4.097	-.566	-.049	.078	-.003
244	C16 BP	-58.276	.044	2.906	-.406	.000	.000	.000
245	C16 BP	-58.275	.043	2.901	-.512	.000	.000	.000
246	Cγ BP	-73.664	1.428	3.084	-.420	-.135	-.349	.013
247	Cγ BP	-73.666	1.427	3.080	-.525	-.134	-.348	.013
248	C17 BP	-61.827	2.359	2.091	-.389	.019	.005	.001
249	C17 BP	-61.790	2.360	2.089	-.495	.000	.000	.000
250	C18 BP	-56.719	3.084	-.013	-.284	.012	.006	.001
251	C18 BP	-56.696	3.096	-.006	-.389	.000	.000	.000
252	Cδ BP	-83.443	3.101	-1.394	-.324	-.220	.103	-.004
253	Cδ BP	-83.452	3.105	-1.391	-.430	-.215	.102	-.004
254	C2a BP	-55.052	.491	-5.629	-.572	.000	.000	.000
255	C2a BP	-55.052	.437	-5.609	-.660	.000	.000	.000
256	C2b BP	-65.040	-.569	-6.248	-.061	.000	.000	.000
257	C2b BP	-65.040	-.624	-6.228	-.149	.000	.000	.000
258	C9 BP	-72.389	.186	5.198	-.542	.000	.000	.000
259	C9 BP	-72.388	.183	5.193	-.648	.000	.000	.000
260	C10a BP	-69.593	2.283	5.247	.631	-.002	-.002	-.001
261	C10a BP	-69.596	2.372	5.193	.614	-.001	-.001	-.001
262	C7c BP	-72.239	6.172	4.270	-.893	.000	-.001	-.001
263	C7c BP	-72.227	6.256	4.282	-.957	-.090	.094	-.100
264	Mg PLP	-20.378	.003	-.001	.053	.000	.000	.002
265	Mg PLP	-20.155	-.003	.001	-.053	-.006	.003	-.002
266	Mg PLP	-19.240	.049	.019	-.003	-.031	-.032	.010
267	Mg PLP	-19.303	-.049	-.019	.003	.028	.030	.008

268	Mg	PLP	-19.433	.019	-.049	-.002	-.029	.027	.008
269	Mg	PLP	-19.440	-.019	.049	.002	.007	-.018	.002
270	01	PLP	-68.877	.052	6.414	-.652	-.006	.009	.000
271	01	PLP	-69.235	-.052	6.399	-.649	-.003	-.010	.001
272	02	PLP	-65.760	2.284	4.790	1.722	.009	.002	.042
273	02	PLP	-67.235	2.340	4.874	1.753	.011	.028	-.032
274	04	PLP	-67.803	5.832	5.381	-1.229	.021	-.025	.023
275	04	PLP	-66.445	5.778	5.336	-1.308	-.004	.039	.002

ANNEXE D

EXEMPLES NUMERIQUES DE GAUSSIENNES

A. Exemples numériques

Considérons une fonction d'onde de gaussiennes à une dimension. Nous prenons une gaussienne simple pour représenter une orbitale s et une gaussienne double pour représenter une orbitale p. Les coefficients orbitaux et les positions sont ceux servant à décrire des orbitales du carbone dans la méthode des fragments moléculaires. Aucun effort n'est fait dans les exemples suivants pour représenter une réalité physique. Ils servent simplement à illustrer le comportement des fonctions d'onde gaussiennes, de la densité de charge en résultant, ainsi que les charges Hall et les distributions charges-dipôles que nous pouvons en tirer.

L'équation d'une gaussienne normalisée $G_1(x)$ en une dimension est la suivante:

$$G_1(x) = \left[\frac{2a_1}{\pi} \right]^{1/4} \exp(-a_1(x - x_1)^2)$$

L'orbitale p est décrite par deux gaussiennes $G_1(x)$ et $G_2(x)$:

$$x_1 = 0,053 \text{ \AA}$$

$$a_1 = 1,098 \text{ \AA}^{-2} \quad G_1(x) = 0,914 \exp(-1,098(x - 0,053)^2)$$

$$x_2 = -0,053 \text{ \AA}$$

$$a_2 = 1,098 \text{ \AA}^{-2} \quad G_2(x) = 0,914 \exp(-1,098(x + 0,053)^2)$$

L'orbitale s est décrite par $G_3(x)$:

$$x_3 = 0,000 \text{ \AA}$$

$$a_3 = 33,456 \text{ \AA}^{-2} \quad G_3(x) = 2,148 \exp(-33,456 x^2)$$

Ces trois gaussiennes sont représentées à la figure D.1.

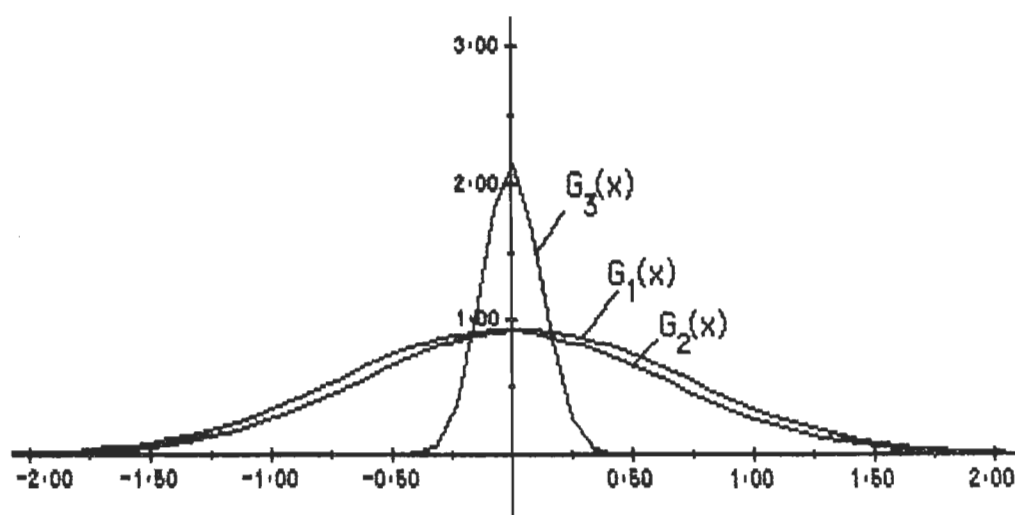


Figure D.1. Les trois gaussiennes $G_1(x)$, $G_2(x)$, $G_3(x)$.

Le coefficient S_{ij} est le recouvrement entre $G_i(x)$ et $G_j(x)$:

$$S_{ij} = \int G_i(x) G_j(x) dx$$

$$S_{11} = S_{22} = S_{33} = 1,000$$

$$S_{12} = S_{21} = 0,994$$

$$S_{13} = S_{31} = S_{23} = S_{32} = 0,591.$$

La fonction d'onde $\varphi(x)$ est une combinaison linéaire des $G_i(x)$:

$$\varphi(x) = \sum_i c_i G_i(x)$$

Pour l'orbitale p, les coefficients c_1 et c_2 sont de signes opposés.

$$c_1 = -c_2$$

Pour que la fonction d'onde soit normalisée, la condition sur les coefficients c_i est la suivante:

$$|c_3|^2 = 1 - 2|c_1|^2(1 - S_{12})$$

A.1 Exemple 1

On choisit pour cet exemple

$$c_1 = 1 \quad c_2 = -1 \quad c_3 = +(1 - 2|c_1|^2(1 - S_{12}))^{1/2} = 0,994$$

La fonction d'onde $\varphi(x)$ est représentée à la figure D.2.

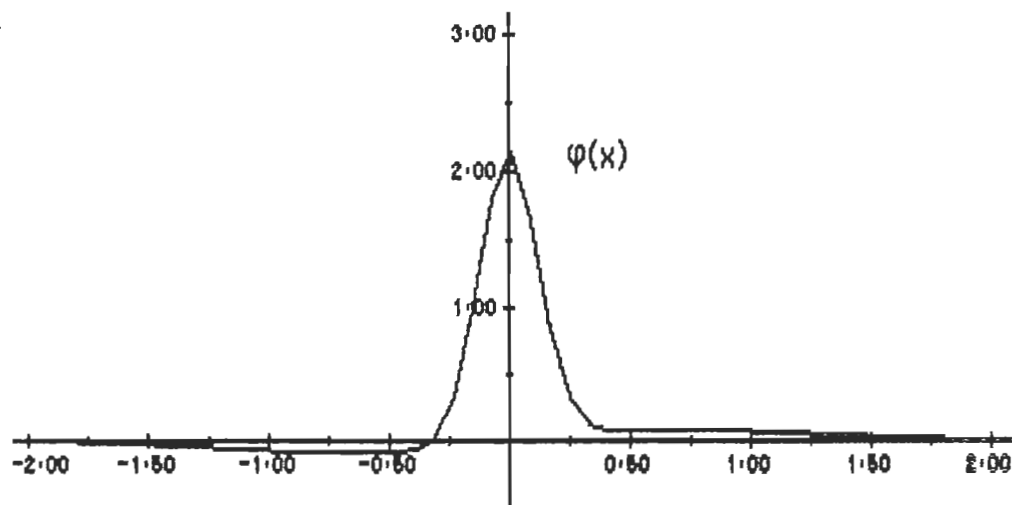


Figure D.2. La fonction d'onde $\varphi(x)$.

La densité de charge $\rho(x)$ est le module carré de la fonction d'onde. La charge est considérée positive.

$$\rho(x) = |\varphi(x)|^2$$

La densité $\rho(x)$ est représentée à la figure D.3.

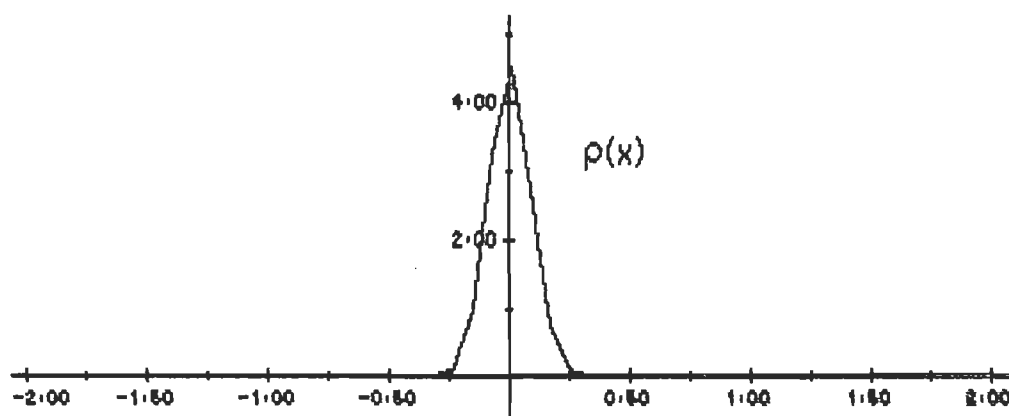


Figure D.3. La densité de charge $p(x)$.

Les charges Hall de cette densité sont les charges $q_{ij}^H = c_i c_j S_{ij}$ aux positions $x_{ij} = (a_i x_i + a_j x_j) / (a_i + a_j)$.

$$q_{11}^H = 1,000 \quad x_{11} = 0,053$$

$$q_{22}^H = 1,000 \quad x_{22} = -0,053$$

$$q_{33}^H = 0,988 \quad x_{33} = 0,000$$

$$q_{12}^H = -0,994 \quad x_{12} = 0,000$$

$$q_{21}^H = -0,994 \quad x_{21} = 0,000$$

$$q_{32}^H = -0,587 \quad x_{32} = -0,002$$

$$q_{23}^H = -0,587 \quad x_{23} = -0,002$$

$$q_{31}^H = 0,587 \quad x_{31} = 0,002$$

$$q_{13}^H = 0,587 \quad x_{13} = 0,002$$

Elles correspondent à cinq charges situées en cinq points différents, dont les centres de gaussiennes.

$$q_1 = q_{11}^H = 1,000 \quad x_1 = 0,053$$

$$q_2 = q_{22}^H = 1,000 \quad x_2 = -0,053$$

$$q_3 = q_{33}^H + q_{12}^H + q_{21}^H = -1,000 \quad x_3 = 0,000$$

$$q_4 = q_{23}^H + q_{32}^H = -1,174 \quad x_4 = -0,002$$

$$q_5 = q_{13}^H + q_{31}^H = 1,174 \quad x_5 = 0,002$$

Les charges Hall sont illustrées à la figure D.4.

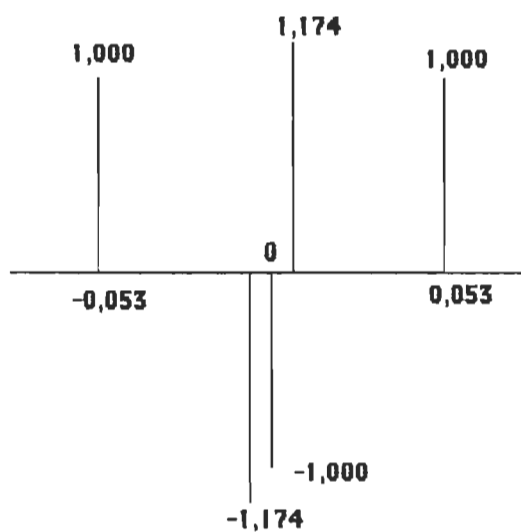


Figure D.4. Les charges Hall de la fonction d'onde.

On calcule maintenant une distribution charges-dipôles q_i^* , p_i^* ,

x_1^* , $N^* = 3$, en prenant comme centres x_1 , x_2 et x_3 . Les charges q_4 et q_5 sont distribuées sur le centre le plus rapproché, qui est le centre x_3 .

Nous obtenons:

$$q_1^* = q_1 = 1,000 \quad x_1^* = x_1 \quad p_1^* = 0,000$$

$$q_2^* = q_2 = 1,000 \quad x_2^* = x_2 \quad p_2^* = 0,000$$

$$q_3^* = q_3 + q_4 + q_5 = -1,000$$

$$\begin{aligned} x_3^* &= x_3 & p_3^* &= q_4(x_4 - x_3) + q_5(x_5 - x_3) \\ & & &= 0,004 \end{aligned}$$

La distribution de charges-dipôles est représentée à la figure D.5. La charge totale est bien +1 et le moment dipolaire de $p(x)$ est conservé.

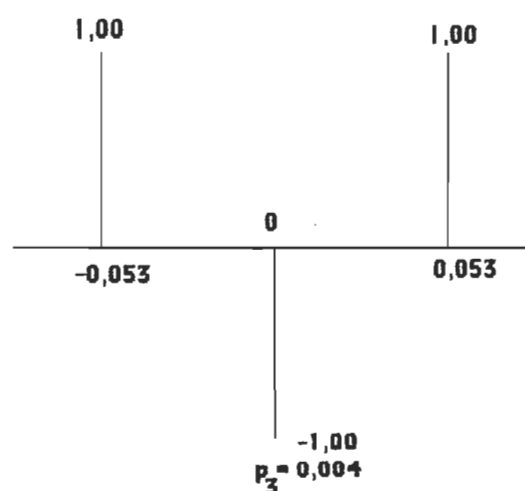


Figure D.5. La distribution charges-dipôle de la densité.

A.2 Exemple 2

On voit à la figure D.2 de l'exemple 1 que la contribution de l'orbitale s est dominante dans la fonction d'onde. Dans l'exemple 2, la fonction d'onde contient une part plus importante de l'orbitale p. On choisit comme coefficients,

$$c_1 = 9 \quad c_2 = -9 \quad c_3 = +(1 - 2|c_1|^2(1 - S_{12}))^{1/2} = 0,167.$$

Les figures D.6 et D.7 représentent respectivement la fonction d'onde $\varphi(x)$ et la densité $\rho(x)$.

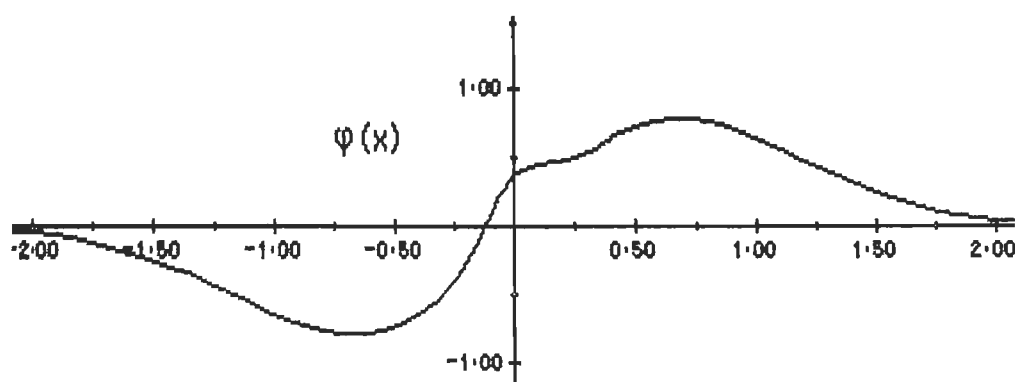
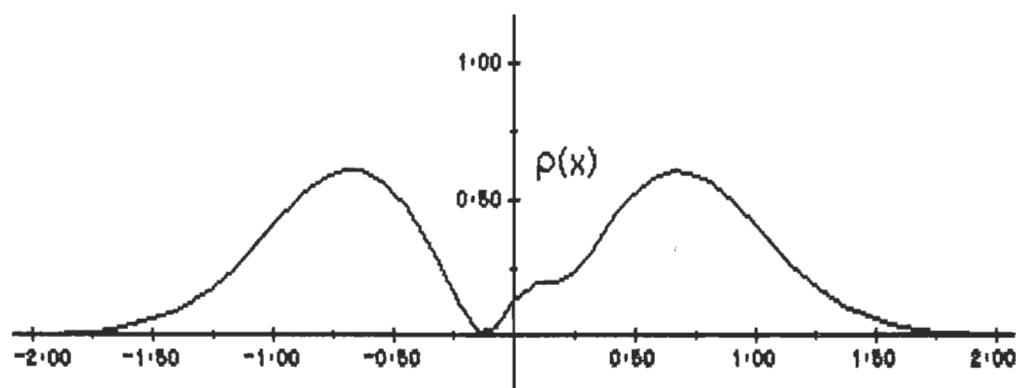


Figure D.6. La fonction d'onde $\varphi(x)$.

Figure D.7. La densité $\rho(x)$.

Les positions des charges Hall sont les mêmes que dans l'exemple 1, mais leur amplitude a changé.

$$q_{11}^H = 81,000 \quad x_{11} = 0,053$$

$$q_{22}^H = 81,000 \quad x_{22} = -0,053$$

$$q_{33}^H = 0,028 \quad x_{33} = 0,000$$

$$q_{12}^H = -80,514 \quad x_{12} = 0,000$$

$$q_{21}^H = -80,514 \quad x_{21} = 0,000$$

$$q_{32}^H = -0,888 \quad x_{32} = -0,002$$

$$q_{23}^H = -0,888 \quad x_{23} = -0,002$$

$$q_{31}^H = 0,888 \quad x_{31} = 0,002$$

$$q_{13}^H = 0,888 \quad x_{13} = 0,002$$

Elles correspondent à cinq charges situées en cinq points diffé-

rents, dont les centres de gaussiennes.

$$q_1 = q_{11}^H = 81,000 \quad x_1 = 0,053$$

$$q_2 = q_{22}^H = 81,000 \quad x_2 = -0,053$$

$$q_3 = q_{33}^H + q_{12}^H + q_{21}^H = -161,000 \quad x_3 = 0,000$$

$$q_4 = q_{23}^H + q_{32}^H = -1,776 \quad x_4 = -0,002$$

$$q_5 = q_{13}^H + q_{31}^H = 1,776 \quad x_5 = 0,002$$

L'approximation charges-dipôles sur les mêmes centres x_1 , x_2 et x_3 donne:

$$q_1^* = q_1 = 81,000 \quad x_1^* = x_1 \quad p_1^* = 0,000$$

$$q_2^* = q_2 = 81,000 \quad x_2^* = x_2 \quad p_2^* = 0,000$$

$$q_3^* = q_3 + q_4 + q_5 = -161,000$$

$$\begin{aligned} x_3^* &= x_3 & p_3^* &= q_4(x_4 - x_3) + q_5(x_5 - x_3) \\ & & &= 0,006 \end{aligned}$$

Les charges Hall sont représentées à la figure D.8 et les charges- dipôles à la figure D.9.

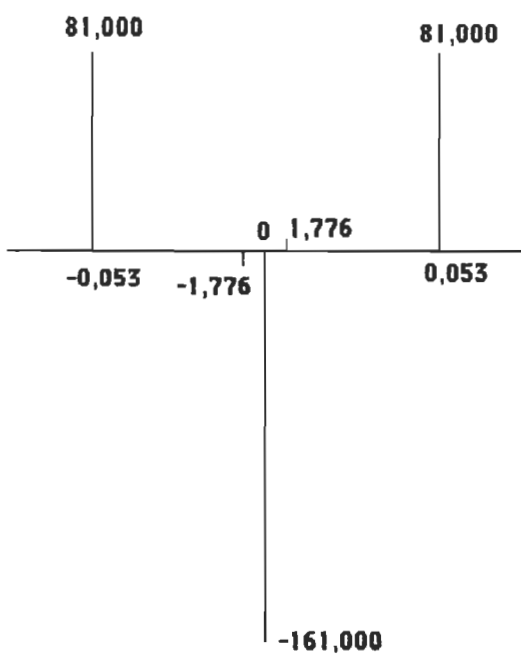


Figure D.8. Les charges Hall de la densité $p(x)$.

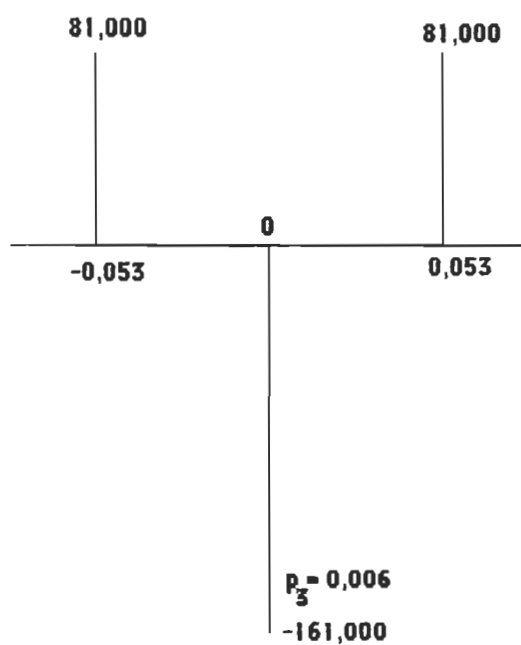


Figure D.9. La distribution charges-dipôles de la densité $p(x)$.

Nous voyons clairement par cet exemple qu'une orbitale p de charge totale de 1 est représentée par des charges Hall qui peuvent être très élevées; leur somme en valeur absolue est de 326,552 charges. Cette polarisation de charges forme un moment quadrupolaire caractéristique des gaussiennes doubles dans la méthode des fragments moléculaires. Cette particularité des orbitales p est l'objet de la prochaine section.

B. Particularité des orbitales p: moment quadrupolaire

Dans une fonction d'onde de fonctions gaussiennes sphériques, les orbitales p sont décrites par deux gaussiennes de coefficients de signes opposés. Soit une orbitale p décrite par les gaussiennes k et l; leurs coefficients dans l'orbitale i sont reliés par:

$$c_{kl} = -c_{li}$$

Une gaussienne double normalisée formée des gaussiennes k et l est exprimée sous la forme suivante:

$$G_p(\mathbf{r}) = N_p(G_k(\mathbf{r}) - G_l(\mathbf{r}))$$

et $N_p = (2-2S_{kl})^{-1/2}$ est le coefficient de normalisation.

Dans la densité de la fonction d'onde, on retrouvera le carré de

cette gaussienne double:

$$G_p^2(\mathbf{r}) = N_p^2(G_k^2(\mathbf{r}) + G_l^2(\mathbf{r}) - 2G_k(\mathbf{r})G_l(\mathbf{r}))$$

Pour une intégrale de recouvrement S_{kl} d'environ 0,996, N_p^2 vaut 83,3 et par conséquent, la densité est la somme de fonctions gaussiennes de grande amplitude.

Cette particularité a des effets intéressants sur les charges Hall concernées par ces deux gaussiennes, q_{kk}^H , q_{ll}^H et $q_{kl}^H = q_{lk}^H$. Les charges Hall sont calculées par:

$$q_{ij}^H = -C_{ij} S_{ij}$$

$$C_{ij} = \sum_m c_{im} c_{jm} \quad S_{ij} = \int G_i(\mathbf{r}) G_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

c_{im} est le coefficient de la gaussienne $G_i(\mathbf{r})$ dans l'orbitale moléculaire m .

Pour les gaussiennes k et l , on aura alors:

$$C_{kk} = -C_{lk} = -C_{kl} = C_{ll}$$

$$q_{kk}^H = q_{ll}^H = -C_{kk}$$

$$q_{kl}^H = q_{lk}^H = C_{kk}S_{kl}$$

$$S_{kk} = S_{ll} = 1$$

$$S_{kl} = S_{lk}$$

Les intégrales de recouvrement S_{kl} et S_{lk} sont près de l'unité car les gaussiennes sont très rapprochées. La somme des charges est donnée par l'expression suivante:

$$q_{kk}^H + q_{ll}^H + 2q_{kl}^H S_{kl} = 2C_{kk}(S_{kl} - 1) \leq 0$$

puisque $C_{kk} \geq 0$ et $0 \leq S_{kl} \leq 1$.

La distribution de charges Hall selon l'axe reliant les centres k et l est représentée à la figure D.10. Une telle configuration de charges $(-q, \approx 2q, -q)$ forme un moment quadrupolaire dont la valeur absolue est de $C_{kk}(0,053)^2$ par rapport au point milieu. Ce point milieu est pratiquement sur le centre de l'orbitale s de l'atome. Dans une distribution charges-dipôles, la charge $2S_{kl}C_{kk}$ sera transférée sur le centre de l'orbitale s .

Dans la distribution charges-dipôles de l'éthyl-chlorophyllide a (Ethchl a), on observe cette particularité des orbitales p : on retrouve deux charges négatives d'à peu près la même amplitude sur les centres d'orbitale p et une charge positive du double de cette amplitude sur le

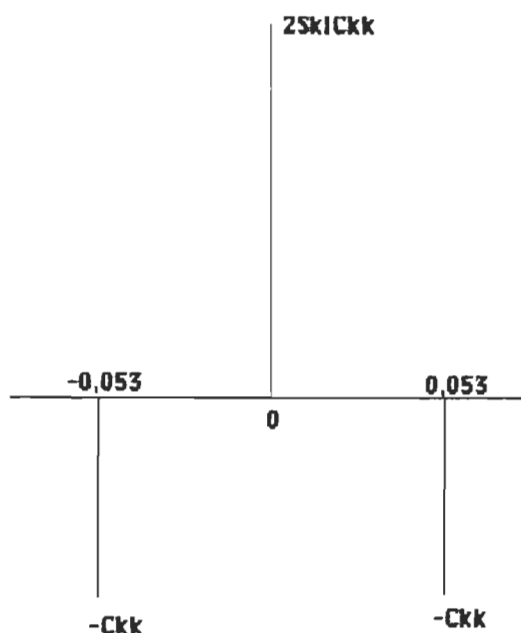


Figure D.10. Les charges Hall produites par une orbitale p (gaussienne double).

centre de l'orbitale s correspondante. Cette configuration est équivalente à une charge totale sur le centre de l'orbitale s et à un moment quadrupolaire dû à l'orbitale p. Le tableau D.1 montre quelques exemples tirés de la distribution de charges-dipôles de la densité de l'Ethchl a.

Cette "polarisation" en charges élevées ne correspond pas à la densité de charge à cet endroit de la molécule. En effet, les charges Hall et l'approximation des charges-dipôles impliquent une redistribution de la charge sur la molécule qui n'a pas de sens physique parce que:

TABLEAU D.1

orbitale	charge (e)	charge totale (e)	moment quad. (eÅ ²)
s 157	106,441		
p+ 204	-53,673	-0,928	0,302
p- 205	-53,676		
s 158	127,009		
p+ 206	-63,400	0,209	0,356
p- 207	-63,400		
s 159	118,722		
p+ 208	-59,339	-0,007	0,334
p- 209	-59,390		
s 170	114,136		
p+ 224	-57,567	-0,999	0,323
p- 225	-57,568		
s 171	143,942		
p+ 226	-71,753	0,446	0,403
p- 227	-71,743		
s 172	120,212		
p+ 228	-60,673	-1,146	0,341
p- 229	-60,685		

Tableau D.1. Quelques charges de la distribution charges-dipôles de l'Ethchl a sur les centres d'orbitales p et s correspondants. Malgré une grande polarisation, la charge totale est raisonnable. Chacun des ensemble de trois charges forme un moment quadrupolaire dû à l'orbitale p.

-la redistribution de charge modifie de façon insensée l'énergie interne de la densité (le regroupement d'une densité étendue en une charge ponctuelle demande une énergie infinie)

-le regroupement de charges en un point ne reflètera plus nécessairement la densité de charges initiale en ce point.

Mais nous ne sommes pas intéressés par l'énergie interne de la molécule (nous la connaissons par la fonction d'onde) mais par son énergie d'interaction avec d'autres molécules. Le point à retenir est que la redistribution des charges sur la molécule n'affectera pas son potentiel électrique et son énergie d'interaction pourvu que ses moments multipolaires soient conservés par la redistribution. On voit donc pourquoi nous exigeons du modèle charges-dipôles de conserver la charge totale et le moment dipolaire de la molécule.